JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND NEUNUNDZWANZIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1880.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND NEUNUNDZWANZIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1880.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

22444

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

HERMANN KOLBE UND ERNST VON MEYER.

BAND 21.

LEIPZIG, 1880.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

für

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

von

HERMANN KOLBE UND ERNST VON MEYER.

BAND 21.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Chem. Lab. Harv.

INHALT

des einundzwanzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes, zweites und drittes Heft.

(5. Januar 1880.)

Seite

R. Leuckart: Ueber Aethylharnstoff und einige seiner Derivate 1

J. Thomsen: Thermochemische Untersuchungen; XXX. Ueber die kohlensauren Salze 38

J. Thomsen: Thermochemische Untersuchungen; XXXI. Die wichtigsten numerischen Resultate der Untersuchung über die Affinitätsphänomene der Metalle ... 46

E. Drechsel: Beiträge zur Kenntniss des Cyanamids; II. Abhandlung 77

v. Nägeli und O. Loew: Ueber die Fettbildung bei den niederen Pilzen 97

F. Kessler: Ueber das Atomgewicht des Antimons 114

L. Schreiner: Ueber die Producte der Reaction von Chlorkohlensäureäther auf einige Aminbasen 124

A. Weddige: Ueber einige Aethylenderivate des Phenols und der Salicylsäure (vorläufige Mittheilung) 127

Viertes, fünftes und sechstes Heft.

(11. Februar 1880.)

Seite

G. Prätorius-Seidler: Zur Kenntniss des Cyanamids.. 129
L. Saarbach: Ueber die Einwirkung von Phenolen auf halogensubstituirte Fettsäuren..... 151
L. F. Nilson: Ueber Platojodonitrite..... 172
N. Lieber: Ueber die angebliche Umwandlung des Eiweisses in Fett beim Reifen des Roquefortkäses..... 203
P. Giacosa: Ueber das Salireton..... 221
F. Soxhlet: Das Verhalten der Zuckerarten zu alkalischen Kupfer- und Quecksilberlösungen..... 227

Siebentes und achtes Heft.

(26. Februar 1880.)

F. Soxhlet: Das Verhalten der Zuckerarten zu alkalischen Kupfer- und Quecksilberlösungen (Schluss)..... 289
H. Andreae: Ueber Nitroortho- und Nitroparazophenetole 318
M. Förster: Ueber die äthylirten Orthoamidophenetole und Orthoamidophenole..... 341
P. Claesson: Ueber Chlorsulfonsäureäther (als Antwort auf Dr. Behrend's Erwiderung auf meine Versuche) 375
A. Schultz: Ueber die antiseptischen Wirkungen der Salicylsäure..... 380
A. Cahours und A. Étard: Ueber Abkömmlinge des Nicotins..... 383

Neuntes Heft.

(2. April 1880.)

H. Kolbe und E. v. Meyer: Abfertigung des Herrn W. Hempel..... 385
Hans Schulze: Ueber die Oxydation von Haloidsalzen. 407
H. Kolbe: Zerstörende Wirkung der Holzsubstanz auf Salicylsäure..... 443
E. Bourguin: Elektrolyse der Malonsäure..... 448

Zehntes Heft.

(19. Mai 1880.)

Seite

J. Thomsen: Thermochemische Untersuchungen; XXXII. Die Bildungswärme der Salpetersäure, der salpetrigen Säure, des Stickstoffdioxyds, des Stickoxyds, des Stickoxyduls und des Ammoniaks, sowie auch der Ammoniaksalze und der Nitrate 449

M. Ekunina: Ueber die Ursache der sauren Reaction der thierischen Gewebe nach dem Tode..... 478

Berichtigungen..... 488

Zehntes Heft.

(19. Mai 1880.)

J. Thomsen: Thermochemische Untersuchungen. XXXII. Die Bildungswärme der Salpetersäure, der salpetrigen Säure, des Stickstoffdioxyds, des Stickoxyds, des Stickoxyduls und des Ammoniaks, sowie auch der Ammoniaksalze und der Nitrate. 449

M. Ekunina: Ueber die Ursache der sauren Reaction der thierischen Gewebe nach dem Tode. 478

Berichtigungen. 488

Siebentes und achtes Heft.

(25. Februar 1880.)

F. Hoppe: Das Verhalten der Zuckerarten im alkalischen Kupfer- und Quecksilberlösungen (Schluss). 289

H. Andreae: Ueber Nitroortho- und Nitroparasophenetole. 318

M. Füsseler: Ueber die äthylirten Orthoamidophenetole und Orthoamidophenole. 341

P. Claessen: Ueber Chlorpalmitansäureäther (als Antwort auf Dr. Behrend's Erwiderung auf meine Versuche). 375

A. Schulze: Ueber die [illegible] Wirkungen der Salicylsäure. 380

W. Cahours und A. [illegible]: Ueber Abkömmlinge des Nitrotins. 383

Neuntes Heft.

(8. März 1880.)

E. Kolbe und E. v. Meyer: Abfertigung des Herrn W. Hempel. 396

Hans Schulze: Ueber die Oxydation von Halbidealien. 407

H. Kolbe: Zerstörende Wirkung des Holzzubehörs auf Salicylsäure. 443

E. Bourgoin: Eichenöl von der Malonsäure. 448

Ueber Aethylharnstoff und einige seiner Derivate;

von

Dr. **Rudolf Leuckart.**

Unter der grossen Zahl der bekannten organischen Abkömmlinge des Ammoniaks zählen unstreitig zu den interessantesten: Harnstoff und seine zahlreichen Derivate. Abgesehen von dem historischen Interesse, welches diese Körper dem Chemiker bieten, indem durch die von Wöhler ausgeführte Synthese des Harnstoffs, einer wirklich organischen Verbindung, aus rein anorganischen Materien, die Chemie in Bahnen gewiesen wurde, in welchen sie sich noch heute hauptsächlich bewegt, haben seine physiologische Bedeutung, sein häufiges Vorkommen, seine zahlreichen Bildungsweisen, sowie die mannichfachen Umsetzungsproducte seit langer Zeit schon die Aufmerksamkeit der hervorragendsten Forscher auf sich gezogen.

Nicht ebenso schnell, befriedigend und übereinstimmend, wie die empirische Zusammensetzung, welche von Liebig und Wöhler[1]) endgültig festgestellt wurde, sollte die Frage nach der rationellen Constitution dieser Körper entschieden werden; bis auf den heutigen Tag noch gehen die Ansichten der Chemiker über diese Frage aus einander.

Als man erkannt hatte, dass Harnstoff mit Wasserstoff- und Sauerstoffsäuren eigenthümliche salzartige Verbindungen eingeht, betrachtete Berzelius denselben als eine organische Base, übereinstimmend mit seiner Ansicht über die Constitution der Pflanzenalkaloide als eine ge-

---

[1]) Pogg. Ann. **20**, 375.

paarte Ammoniakverbindung, in welcher der organische Paarling die Zusammensetzung des Cyansäurehydrates habe: $\dot{H}H_3$, C_2HNO_2. Dumas, Gmelin und Mitscherlich rechneten ihn zu den Amidverbindungen, und zwar betrachteten ihn erstere beiden als einen dem Oxamid vergleichbaren Körper, von diesem durch einen Mehrgehalt von 1 Aequivalent NH_2 verschieden, für eine Verbindung „von einem Atom CO mit zwei Atomen einer Verbindung zwischen Stickstoff und Wasserstoff, welche, für sich noch unbekannt, Stickstoff mit $^2/_3$ so viel Wasserstoff wie im Ammoniak verbunden hält[1])." Mitscherlich dagegen nahm das Atomgewicht nur halb so gross an und definirte ihn als kohlensaures Ammoniak minus ein Atom Wasser, als Carbonamid. Das leichte Zerfallen in Kohlensäure und Ammoniak, wenn Harnstoff mit starken Säuren oder Alkalien gekocht wird, führte Mitscherlich als Hauptgrund für seine Annahme an.

Bis in unsere Zeit ist diese Ansicht wenigstens in einem Punkte aufrecht erhalten worden, noch heute wird Harnstoff von allen Forschern für ein Amid angesprochen; nur über die Natur desselben gehen die Ansichten auseinander.

Bekanntlich besitzt der Harnstoff entschieden ausgesprochenen basischen Charakter; er verbindet sich mit vielen anorganischen wie organischen Wasserstoff- und Sauerstoffsäuren zu beständigen, wohl charakterisirten Salzen, zu denen sich Base und Säure in dem Verhältniss vereint haben, dass mit einem Molekül der Base ein Molekül einbasischer Säure in Verbindung getreten ist, ein Verhältniss, wie es bei Monamiden auftritt. Das Amid der Kohlensäure, vorausgesetzt, dass beide Amidradicale gleichmässig mit dem Säureradicale verbunden sind, würde voraussichtlich, falls überhaupt mit basischen Eigenschaften begabt, ein Diamid sein, eine Verbindung, welche durch beide Amide ihren basischen Charakter erhielte, eventuell würde es aber, nach Analogie anderer Ammoniake, welche ein Wasserstoffatom durch ein gewöhnliches Sauerstoffradical substituirt enthalten, indifferent

[1]) Oxamid = $\dot{H}H_2 + C_2O_2$, Harnstoff = $2\,\dot{H}H_2 + C_2O_2$.

sein, oder gar schwach saure Eigenschaften haben. Zur Erklärung der so auffallenden Thatsache, dass das neutrale Amid der Kohlensäure als einsäurige Base auftritt, sind verschiedene Ansichten aufgestellt worden.

Die Mehrzahl der Chemiker hält daran fest, dass Carbamid und Harnstoff identisch seien, und nimmt an, dass die basischen Eigenschaften, welche das Amid seinen Verbindungen häufig verleiht, durch die Vereinigung mit CO verloren gehen. Das Oxamid, eine dem Carbamid sehr ähnlich constituirte Verbindung, welches je ein Amid mit CO verbunden enthält, ist ein neutraler Körper; ein Atom CO hebt die basischen Eigenschaften je eines damit verbundenen Amids auf; in Folge davon kann beim Harnstoff nur noch das zweite Amid seine Function üben, er muss einsäurig fungiren. Bei dieser Auffassung und Erklärung ist vorausgesetzt, dass beide Stickstoffatome im Harnstoff gleichwerthig sind.

Weltzien[1]), Heintz[2]), Claus[3]) und besonders Kolbe[4]) dagegen nehmen an, dass beide Stickstoffatome verschiedene Function haben, Claus hält sie für ungleichwerthig, das eine, fünfwerthige, mit zwei Valenzen in directer Verbindung mit CO, das andere, dreiwerthige, der Verbindung den einsäurigen Charakter verschaffend. Kolbe in seiner Abhandlung über den natürlichen Zusammenhang der organischen mit den anorganischen Verbindungen spricht die Ansicht aus, Harnstoff sei ein Monamin und enthalte eins der typischen Wasserstoffatome durch ein Ammonium vertreten, in welchem das Kohlensäureradical die Stelle zweier Wasserstoffatome einnehme, modificirt jedoch später[5]) auf Volhard's Vorschlag seine Ansicht dahin, dass nicht ein solches Ammonium, sondern das damit isomere Radical der Carbaminsäure in dem Ammoniak für ein Wasserstoffatom fungire. Harnstoff ist

[1]) Ann. Chem. Pharm. **94**, 106; **100**, 191.
[2]) Das. **140**, 264.
[3]) Zeitschr. Chem. 1867, S. 155.
[4]) Ann. Chem. Pharm. **113**, 327.
[5]) Zeitschrift f. Chem. 1867, S. 50 ff.

nicht identisch, sondern isomer mit dem Amid der Kohlensäure. Wird dieses gebildet bei Processen, wo als Product Harnstoff auftritt, z. B. beim Erhitzen von kohlensaurem Ammoniak, so ist es bei seiner Bildung, ebenso wie das cyansaure Ammonium, in das stabilere isomere Carbaminsäureamid übergegangen. Mit dieser Auffassung der Harnstoffs lassen sich sowohl der einsäurige Charakter, wie verschiedene, mit der Annahme als Carbamid weniger gut in Einklang zu bringende Bildungsweisen aus carbaminsaurem Ammonium, aus Carbaminsäureäther und Ammoniak, aus Cyanamid und Wasser, sowie insbesondere die Zusammensetzung und Bildungsweise des Biurets befriedigend und ungezwungen erklären.

Ein weiteres Argument für Kolbe's Annahme ist durch Beziehungen geliefert, welche Wurtz[1]) bei den von ihm entdeckten zusammengesetzten Harnstoffen nachgewiesen hat. Bei seiner Untersuchung über die Aether der Cyansäure beobachtete genannter Forscher, dass diese Körper beim Zusammenbringen mit Ammoniak, Ammoniakbasen oder Wasser Verbindungen bilden, welche als Harnstoffe anzusprechen sind, die ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Alkoholradicale substituirt enthalten.

Wurtz[2]) fand weiter, dass nur Ammoniak, primäre und secundäre Amine im Stande sind, derartige Verbindungen zu liefern, dass es aber nicht gelingt, aus tertiären Basen mit Cyansäureäther tetrasubstituirte Harnstoffe zu erzeugen; sondern dass beide Körper ohne Einwirkung auf einander bleiben.

$$CONC_2H_5 + NH_3 = \left.\begin{matrix} CONHC_2H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

[1]) Wurtz, Compt. rend. **32**, 414. Ann. Chem. Pharm. **96**, 306.

[2]) In einer früheren Abhandlung theilt Wurtz mit, dass aus Triäthylamin und Cyansäureäther Teträthylharnstoff gebildet werde; später jedoch von A. W. Hoffmann berichtigt, modificirt er seine Angabe dahin, dass die Einwirkung von Cyansäureäther sich blos auf primäre und secundäre Amine erstreckt.

$$CONC_2H_5 + N\left\{\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix} CONHC_2H_5 \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

$$2\,CONC_2H_5 + H_2O = \left.\begin{matrix} CONHC_2H_5 \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N + CO_2.$$

$$CONC_2H_5 + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} CONHC_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N.$$

$$CONC_2H_5 + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N = CONC_2H_5 + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N.$$

Ist der Harnstoff wirklich Carbamid, und entstehen zusammengesetzte Harnstoffe durch directe Vereinigung von Cyansäureäther mit Ammoniak resp. substituirtem Ammoniak, so ist kein Grund zu erkennen, warum ein tertiäres Amin sich anders verhalten soll, wie das primäre oder secundäre. Kolbe giebt mit seiner Auffassung des Harnstoffs eine befriedigende Erklärung dieser auffallenden Thatsache. Nach seiner Ansicht sind die zusammengesetzten Harnstoffe ebenfalls substituirte Ammoniake; bei ihrer Bildung aus Cyansäureäther und Ammoniak wird jedesmal ein typisches Wasserstoffatom des Ammoniaks durch das primäre Carbaminsäureradical substituirt, welches durch voraufgehende unmittelbare Vereinigung dieses Wasserstoffatomes mit Cyansäureäther entstanden ist. Diese Erklärung setzt das Vorhandensein von mindestens einem typischen Wasserstoffatome im angewandten Amin voraus; ein tertiäres kann also mit Cyansäureäther keinen substituirten Harnstoff liefern.

Dass durch solche unmittelbare Vereinigung aus Cyansäureäther Derivate der Carbaminsäure entstehen können, ist auch sonst mehrfach beobachtet worden. Bei gelindem Erwärmen gleicher Moleküle Cyansäureäther und absoluten Alkohols entsteht nach Wurtz[1]) durch directe Addition eine Verbindung, welche in nächster Beziehung zur Carbamin-

[1]) Wurtz, Ann. chim. phys. [3] **42**, 48.

säure steht — Aethylcarbaminsäureäther — eine Verbindung, welche mit denselben Eigenschaften, wie sie Wurtz angiebt, durch Einwirkung von alkoholischem Aethylamin auf Chlorkohlensäureäther erhalten wird, einer Reaction, welche derjenigen bei der Darstellung von Carbaminsäureäther völlig entspricht.

Cyansäureäther vereinigt sich direct mit einem Molekül Chlorwasserstoffsäure zu einer Verbindung, welche als ein salzsaures Salz vom Cyansäureäther aufgefasst wird, deren Fähigkeit aber, sich unzersetzt destilliren zu lassen, schon darauf hinzuweisen scheint, dass sie, analog dem Diphenylharnstoffchlorid Michler's[1]), als Aethylharnstoffchlorid oder Aethylcarbaminsäurechlorid zu betrachten ist, eine Auffassung, welche sich übrigens durch den Versuch, den Cyansäureäther mit wasserfreier Blausäure zu verbinden, um aus dem gebildeten Cyanid durch Wasserzufuhr Aethyloxaminsäure resp. eine ihr isomere Säure darzustellen, entscheiden lassen dürfte. Bilden sich bei diesen Reactionen wahre Derivate der Carbaminsäure, so muss man füglich zugeben, dass durch Vereinigung von Cyansäurehydrat resp. -Aether mit Ammoniaken Amide der Carbaminsäure resp. einer substituirten Carbaminsäure entstehen, Verbindungen, welche als wahre Monamide aufzufassen sind, in denen die zwei vorhandenen gleichwerthigen Stickstoffatome verschiedenartig fungiren, indem das eine dem Carbaminsäureradical angehört, während das zweite des Amides der Verbindung ihren einsäurigen Charakter ertheilt.

Werden im Harnstoff Wasserstoffatome durch Alkoholradicale substituirt, so müssen nach unseren heutigen Anschauungen, je nach der Zahl der substituirten Atome und je nach der verschiedenen Constitution, welche man dem Harnstoff zuerkennt, verschieden zahlreiche Isomerien vorkommen können. Betrachtet man ihn als Carbamid, in Folge davon die Stickstoffatome und Amide als gleichwerthig, so ist es bei der Substitution nur eines Atomes Wasserstoff durch ein Alkoholradical ohne Einfluss auf das Product, in

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 9, 396.

welchem Amide die Substitution erfolgt; es ist blos eine monosubstituirte Verbindung denkbar, allerdings unter der Voraussetzung, dass die noch freien Valenzen des CO völlig gleichwerthig sind, eine Voraussetzung, gegen welche sich vielleicht das Verhalten von Chlorkohlenoxyd gegen Alkohol, und das des Chlorkohlensäureäthers gegen Ammoniak geltend machen liesse.

Fasst man dagegen Harnstoff als Carbaminsäureamid auf, so ist denkbar, dass zwei monosubstituirte Verbindungen existiren, von denen die eine als Amid der monosubstituirten Carbaminsäure, die andere als monosubstituirtes Amid der Carbaminsäure aufzufassen sein würde. Bis jetzt sind solche isomere Monosubstitutionsproducte des Harnstoffs mit Bestimmtheit noch nicht nachgewiesen.

Zwar hielt Kolbe[1]) einen Körper, welchen Poensgen[2]) mit indifferenten Eigenschaften begabt, durch Behandeln von Harnstoff mit Jodcyan erhielt, für einen Cyanharnstoff, isomer mit einer ebenfalls als Cyanharnstoff aufzufassenden Verbindung, welche mit saurem Charakter von Hallwachs[3]) durch Vereinigung von Cyanamid mit Cyansäure und sodann durch Zersetzen von Dicyandiamid mit heissem Barytwasser dargestellt wurde, doch ist der von Poensgen dargestellte Körper schon von Hallwachs und später von Schmidt[4]) in Frage gestellt und als verunreinigtes Ammelid erkannt worden. Die Annahme einer Isomerie konnte also in diesem Falle nicht aufrecht erhalten werden.

Wie Wurtz beobachtet hat, entstehen disubstituirte Harnstoffe von gleicher Zusammensetzung einerseits durch Vereinigung von Cyansäureäthyläther mit Aethylamin, andrerseits aus Cyansäurehydrat und Diäthylamin.[5]) Die Producte sind aber nicht identisch, sondern nur isomer. Während der eine dieser beiden Diäthylharnstoffe bei Be-

[1]) Dies. Journ. [2] **1**, 296.
[2]) Ann. Chem. Pharm. **128**, 339.
[3]) Das. **153**, 293 ff.
[4]) Dies. Journ. [2] **5**, 35.
[5]) Ann. Chem. Pharm. **76**, 322.

handlung mit Alkalien ein Molekül Diäthylamin und ein Molekül Ammoniak liefert, giebt der andere zwei Moleküle Aethylamin. Diese Beobachtung lässt — wenigstens bei Zugrundelegung von Kolbe's Ansicht über die Constitution der Harnstoffe — erwarten, dass auch die durch Vereinigung von Cyansäureäther mit Ammoniak einerseits, sowie von Cyansäurehydrat mit einem monosubstituirten Ammoniak andrerseits erhaltenen Monosubstitutionsproducte in ihrem physikalischen oder chemischen Verhalten Verschiedenheiten offenbaren werden, welche sich, da sie wahrscheinlich nicht so bedeutend sind und nicht so in die Augen springen, wie bei den disubstituirten Körpern, erst bei genauerer Vergleichung beider Producte zu erkennen geben.

Da vergleichende Untersuchungen über das Verhalten solcher Producte bis jetzt noch nicht vorliegen, die Identität derselben trotzdem aber fast allgemein angenommen wird, durch eine eventuelle Bestätigung jener Vermuthung jedoch Kolbe's Ansicht über die Constitution der Harnstoffe die kräftigste Stütze erhalten würde; da ferner unsere Kenntniss über das chemische Verhalten derartiger Verbindungen noch ziemlich mangelhaft ist, so schien es mir von Interesse, in dieser Richtung erschöpfende Versuche anzustellen.

Zur Lösung der Frage war es zunächst erforderlich, grössere Mengen der bei beiden Processen entstehenden Körper darzustellen. Die Leichtigkeit, mit welcher nach Geisse's[1]) Vorschrift durch Reduction aus Chlorpikrin grössere Mengen von Methylamin zu beschaffen sind, veranlasste mich, zunächst in der Methylreihe die Untersuchung aufzunehmen, doch zwangen mich bald die grossen Schwierigkeiten, welche auch Wurtz[2]) mit der Darstellung grösserer Mengen von Cyansäuremethyläther verknüpft fand, sowie der Umstand, dass das aus cyansaurem Methylamin gewonnene Pro-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **109**, 282.
[2]) Ann chim. phys. [3] **42**, 61.

duct Eigenschaften zeigt, welche für eine genaue vergleichende Untersuchung wenig einladend sind, die beabsichtigten Versuche in der Aethylreihe auszuführen. In Folge seiner ungemein grossen Löslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist Methylharnstoff nur äusserst schwierig krystallisirt zu erhalten. Die Krystalle ziehen an der Luft sofort Feuchtigkeit an und zerfliessen, in concentrirter wässriger Lösung zersetzen sie sich aber schon bei der Wärme des Wasserbades unter Ausgabe von Methylamin und Ammoniak.

Auch bezüglich der Darstellung einigermaassen erheblicher Mengen von Cyansäureäthyläther stösst man auf grosse Schwierigkeiten. Bei der trocknen Destillation eines innigen Gemisches von zwei Theilen ätherschwefelsauren und einem Theil cyansauren Kalis besteht weitaus der grösste Theil des Productes aus Cyanursäureäther; es gelang nicht, etwa durch verstärkten oder verminderten Druck, durch rasches und intensiveres Erhitzen im Metallbade die Ausbeute an Cyansäureäther zu vergrössern oder letzteren aus Cyanursäureäther, noch aus diesem direct Aethylharnstoff zu gewinnen.

Deshalb wurde genau nach der noch relativ besten Vorschrift von Wurtz[1]) verfahren, chemisch reines, nach Wöhler's Vorschrift bereitetes cyansaures Kali mit zwei Theilen aus Alkohol umkrystallisirten ätherschwefelsauren Kalis im Oelbade langsam der Destillation unterworfen, das Destillat rectificirt und der bei 60—100° übergehende Theil direct auf Aethylharnstoff verarbeitet. In schönen schneeweissen Krystallen erhält man diesen Körper, wenn man Cyansäureäther mit ungefähr dem 10-fachen Volum absoluten Aethers versetzt und in diese Lösung unter guter Abkühlung trocknes Ammoniakgas einleitet. Da ich jedoch fürchten musste, es möchte ebenso, wie beim Einleiten von Cyansäure in ätherisches Ammoniak cyansaures Ammonium, hier cyansaures Aethylammonium entstehen, aus diesem aber erst bei Erwärmen durch moleculare Umlagerung Aethylharn-

[1]) Ann. chim. phys. [3] **42**, 43.

stoff gebildet werden, so zog ich es vor, zur Zersetzung wässriges Ammoniak zu verwenden. Cyansäureäther wurde tropfenweise einer Lösung von concentrirtem Ammoniak zugefügt, anfangs, um die ziemlich energische Reaction zu mindern, stark abgekühlt, nach der Zersetzung des Aethers jedoch noch gelinde im Wasserbade erwärmt. Die resultirende farblose Lösung wurde im Wasserbade zur Trockne verdampft, der trockne Rückstand in Drechsel's Extractionsapparat zur Entfernung etwa gebildeten Diäthylharnstoffs mit absolutem Aether extrahirt. Es hinterblieb eine weisse Krystallmasse, welche aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wurde. Aus ganz concentrirter Lösung schieden sich Prismen aus, welche, bei 100° getrocknet der Analyse unterworfen, genau die Zusammensetzung vom

Aethylharnstoff

zeigten.

0,2360 Grm. mit Kupferoxyd und vorgelegten Kupferdrehspähnen, zuletzt im Sauerstoffstrome verbrannt, gaben:

0,1984 Grm. Wasser = 0,0221 Grm. H = 9,34 % H,
0,3548 Grm. Kohlensäure = 0,09676 Grm. C = 41,0 % C.

0,2440 Grm. gaben nach der Methode von Dumas 67,5 Ccm. Stickstoff, bei einer Temperatur von 16° und dem Barometerstande 747 Mm., entsprechend 0,0774 Grm. N = 31,69 % N.

Die Verbindung $\left.\begin{matrix} CONHC_2H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$

		enthält:	Gefunden:
C_3	= 36	40,91 %	41,00 %
H_8	= 8	9,09 „	9,36 „
N_2	= 28	31,82 „	31,69 „
O	= 16	18,18 „	17,94 „
	88		

Uebereinstimmend mit Wurtz[1]) fand ich den Schmelzpunkt der mehrmals umkrystallisirten Substanz bei 92°; die unzersetzt geschmolzene Masse erstarrt beim Erkalten zu

[1]) Chem. Centr. 1862, S. 842.

langen rhombischen Prismen, welche sich ungemein leicht in Wasser, kaltem Alkohol, Chloroform, siedendem Benzol und Schwefelkohlenstoff auflösen, an der Luft Feuchtigkeit anziehen und allmählich vollständig zerfliessen. In absolutem Aether sind sie unlöslich und können daher aus alkoholischer Lösung durch Aether in kleinen Nadeln ausgefällt werden. Bemerkenswerth ist noch, dass jede Spur fremder Beimischung die Krystallisation einer jeden Lösung zu verhindern scheint. — Eine Bestimmung des specifischen Gewichts, bei 18° in Terpentinöl ausgeführt, gab den Werth 1,213. Nach Boedeker[1]) ist das specifische Gewicht des Harnstoffs = 1,3, durch den Eintritt des Aethylradicals wird also dasselbe um ein Geringes verkleinert.

Einen Körper mit ganz denselben Eigenschaften, wie den erwähnten, erhielt ich aus cyansaurem Aethylamin, welches nach William's[2]) Vorschrift durch wechselseitige Zersetzung von cyansaurem Blei mit schwefelsaurem Aethylamin darzustellen versucht wurde. Die Zersetzung erfolgte jedoch sehr unvollständig und langsam, so dass ich vorzog, verdünnte wässrige Lösungen äquivalenter Mengen von reinem cyansauren Kali und schwefelsaurem Aethylamin zu mischen, im Wasserbade zur Trockne zu verdampfen und den Rückstand mit absolutem Alkohol auszuziehen. Aus der alkoholischen Lösung erhielt ich grosse, farblose, rhombische Prismen, welche bei 92° unzersetzt zu einer farblosen Flüssigkeit schmolzen und stets krystallinisch, schön rosettenförmig aggregirt, wieder erstarrten. Wie die Analyse ergab, hatten sie genau die Zusammensetzung des Aethylharnstoffs.

I. 0,1715 Grm. bei 100° getrocknet, mit Kupferoxyd und vorgelegten Kupferdrehspähnen, zuletzt im Sauerstoffstrome verbrannt, gaben:

0,1435 Grm. H_2O = 0,01594 Grm. H = 9,29 % H.
0,2692 Grm. CO_2 = 0,07342 Grm. C = 40,79 % C.

II. 0,1917 Grm. gaben 54,7 Ccm. Stickstoff bei der Temperatur von 23° und dem Barometerstande 748 Mm., entsprechend 0,0606 Grm. N = 31,64 % N.

---

[1]) Jahresber. f. Chem. 1860, S. 17.
[2]) Daselbst 1868, S. 686.

Die Verbindung	$CONH_2$ / C_2H_5 / H } N		gefunden:	
		enthält:	I.	II.
C_2 =	36	40,91 %	40,79	—
H_8 =	8	9,09 „	9,29	—
N_2 =	28	31,82 „	—	31,64
O_2 =	16	18,18 „	—	—
	88	100,00		

Die Löslichkeitsverhältnisse waren qualitativ genau dieselben, wie bei dem aus Cyansäureäther und Ammoniak erhaltenen Producte; quantitative Versuche darüber wurden wegen der allzu grossen Löslichkeit nicht angestellt. Das specifische Gewicht dieses Körpers wurde zu 1,209 gefunden, welche Zahl mit dem specifischen Gewichte der ersten Verbindung fast genau übereinstimmt.

Zeigten so die Aethylharnstoffe selbst keine Verschiedenheiten, so mussten zunächst ihre Salze in's Auge gefasst werden. Der Einfachheit halber werde ich im Folgenden diese Verbindung als Aethylharnstoff (B), das aus Cyansäureäther mit Ammoniak erhaltene Product als Aethylharnstoff (A) bezeichnen.

Beim Vermischen einer Lösung von Harnstoff mit Salpetersäure erhält man als krystallinischen Niederschlag salpetersauren Harnstoff. Nicht ebenso verhält sich der Aethylharnstoff. Die Löslichkeit des Aethylharnstoffs (A), wie der meisten seiner Verbindungen hat mit Eintritt des Alkoholradicals für ein Wasserstoffatom zugenommen. Man erhält deshalb das

salpetersaure Salz

nicht durch Ausfällen der wässrigen Aethylharnstofflösung mit Salpetersäure, wohl aber, wenn man eine solche concentrirte Lösung mit der berechneten Menge Salpetersäure versetzt und dieses Gemisch langsam im Vacuum verdunsten lässt.[1]) Es hinterbleiben dann kurze dicke Prismen, welche nach der Analyse die Zusammensetzung des reinen salpetersauren Salzes haben.

[1]) Wurtz, Chem. Centr. 1862, S. 842.

0,1427 Grm. der lufttrocknen Substanz gaben 35,5 Ccm. Stickstoff bei der Temperatur 7° und dem Barometerstande 733 Mm., entsprechend 0,0392 Grm. N = 27,45 % N.

Die Verbindung $\left.\begin{matrix}CONHC_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N.HNO_3$ enthält 27,5 % N.

Die Verbindung löst sich leicht in kaltem Wasser und Alkohol, schmilzt schon unter 60°, zersetzt sich über dieser Temperatur unter reichlicher Entwicklung von Gasbläschen.

Das genau ebenso dargestellte salpetersaure Salz des Aethylharnstoffs (B) verhält sich jenem vollständig gleich.

0,2202 Grm. dieses Körpers gaben 53,8 Ccm. N bei der Temperatur 12° und dem Barometerstande 757 Mm., entsprechend 0,0606 Grm. N = 27,8 %.

Bemerkenswerth ist, dass die Krystalle dieses salpetersauren Salzes ebenso wie die dieses Aethylharnstoffs selbst fast stets rosettenförmig aggregirt erscheinen.

Durch Erhitzen von salpetersaurem Harnstoff mit absolutem Alkohol im zugeschmolzenen Rohre auf 120°—130° gelang es H. Bunte[1]), den Harnstoff in Carbaminsäureäther zurückzuführen; gelegentlich seiner Beobachtung spricht Bunte die Vermuthung aus, dass diese Reaction Gelegenheit biete, eventuell isomere Monosubstitutionsproducte des Harnstoffs zu unterscheiden. Das eine, Aethylcarbaminsäureamid, könnte Aethylcarbaminsäureäther und salpetersaures Ammonium, das andere, Carbaminsäureäthylamid, salpetersaures Aethylammonium und Carbaminsäureäthyläther liefern.

I.

$$\left.\begin{matrix}CONHC_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N.HNO_3 + C_2H_5OH = NO_2ONH_4 + CON\left\{\begin{matrix}H\\C_2H_5\end{matrix}\right., OC_2H_5.$$

II.

$$\left.\begin{matrix}CONH_2\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N.HNO_3 + C_2H_5OH = NO_2ON\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right. + CONH_2, OC_2H_5.$$

[1]) Bunte, Ann. Chem. Pharm. **151**, 181.

Unter ganz gleichen Bedingungen versuchte ich diese Umsetzung mit den salpetersauren Salzen beider Aethylharnstoffe zu bewirken. Einige Gramme derselben wurden mit überschüssigem absolutem Alkohol mehrere Stunden auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten war in beiden Fällen der Röhreninhalt ganz klar gelöst geblieben, ein Beweis, dass sich auch aus der ersten Verbindung salpetersaures Ammonium nicht gebildet hatte. Nach Verdünnen mit viel Wasser liessen sich durch Aether kleine Mengen einer Substanz ausziehen, welche äusserlich als Urethan erkannt wurde, ihre Menge war in beiden Fällen zu gering, um sie zu analysiren. Die Umsetzung scheint überhaupt beim Aethylharnstoff weniger glatt zu erfolgen, als sie Bunte beim gewöhnlichen Harnstoff beobachtet hat. Salpetersaures Ammon, ebenso wie Aethylcarbaminsäureäther, welchen man schon an seinem charakteristischen, stark ätherischen Geruch leicht hätte erkennen müssen, hatten sich aus dem Salze des Aethylharnstoffs (A) nicht gebildet.

Nächst dem salpetersauren ist vom gewöhnlichen Harnstoff das

oxalsaure Salz

durch seine Schwerlöslichkeit charakterisirt. Auch diese Verbindung ist beim Aethylharnstoff durch Schwerlöslichkeit nicht besonders ausgezeichnet. Man erhält sie daher nicht als Niederschlag beim Zusammenbringen wässriger Lösungen beider Componenten, wohl aber krystallisirt, wenn man die wässrigen Lösungen von zwei Molekülen Aethylharnstoff und einem Molekül Oxalsäure vermischt, die Lösung auf dem Wasserbade etwas einengt und darauf im Vacuum sich selbst überlässt.[1]) Nach einiger Zeit scheiden sich rechtwinklige Tafeln aus, welche meist radiär aggregirt sind. Die Analyse der erhaltenen lufttrocknen Krystalle führte zu dem Ergebniss, dass beide Componenten sich wirklich in dem angewandten Verhältniss ohne Krystallwasser vereint hatten.

---

[1]) Chem. Centr. 1862, S. 842.

0,0962 Grm. Substanz des einen Körpers gaben 17,4 Ccm. Stickstoff bei der Temperatur 8° und dem Barometerstande 737 Mm., entsprechend 0,0203 Grm. N = 21,15 % N.

0,0794 Grm. der zweiten Verbindung gaben 14,4 Ccm. Stickstoff bei der Temperatur 8° und dem Barometerstande 727 Mm., entsprechend 0,0166 Grm. N = 20,9 % N.

Die Verbindung

$$\left[\begin{matrix}CONHC_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N\Big]_2 \cdot \begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$$

enthält 21,05 % Stickstoff.

Die Salze der auf die verschiedene Art dargestellten Aethylharnstoffe verhalten sich überhaupt völlig gleich, schmelzen unzersetzt gegen 60° und erstarren nach einiger Zeit wieder krystallinisch, lösen sich leicht in kaltem Alkohol und Wasser, ohne dass beim Kochen dieser wässrigen Lösung eine Zersetzung zu beobachten ist.

Durch Sättigen des trocknen Harnstoffs mit trocknem Salzsäuregas bei 100° bildet sich sein

salzsaures Salz.

Abgewogene Mengen beider Aethylharnstoffe wurden ebenfalls bei jener Temperatur der Einwirkung von Salzsäuregas ausgesetzt. Nach einiger Zeit, als die anfangs jedenfalls unter Bildung der Verbindung

$$\left(\begin{matrix}CONHC_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N\Big)_2 . HCl$$

zähflüssig gewordene Masse wieder krystallinisch erstarrt war, wurde das mechanisch aufgenommene Salzsäuregas durch Einleiten trockner kohlensäurefreier Luft entfernt und die chemisch gebundene Menge bestimmt.

0,4554 Grm. trockner Substanz hatten 0,1572 Grm. an Gewicht zugenommen, während 0,4745 Grm. des zweiten Körpers 0,1600 Grm. Salzsäuregas absorbirt hatten.

Wäre die Bildung der Verbindung $\left.\begin{matrix}CONHC_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N . HCl$

wirklich erfolgt, so hätte die Gewichtszunahme 0,1335 resp. 0,1388 Grm. betragen müssen.

Kommen diese berechneten Mengen den gefundenen schon recht nahe, so zeigte auch eine Chlorbestimmung der in Wasser und Alkohol sehr leicht löslichen Substanz, dass in beiden Fällen wirklich dieses Salz entstanden war.

I. 0,6126 Grm. gaben 0,7173 Grm. AgCl, entsprechend 0,1774 Grm. Cl = 28,96 % Cl.

II. 0,6345 Grm. gaben 0,7419 Grm. AgCl, entsprechend 0,1838 Grm. Cl = 28,92 % Cl.

Die für das salzsaure Salz berechnete Menge Chlor beträgt 28,51 % Cl.

De Vry[1]) hat beobachtet, dass salzsaurer Harnstoff bei einer Temperatur von 145° in Chlorammonium und Cyanursäure zerfällt.

$$3\left.\begin{matrix}CONH_2\\H\\H\end{matrix}\right\}N.HCl = 3\,NH_4Cl + (CONH)_3.$$

Wenn die beiden Aethylharnstoffe sich ähnlich verhalten, so können beide bei dieser Reaction eventuell Verschiedenheiten kund geben, indem der eine Cyanursäureäther und Chlorammonium, der zweite dagegen Cyanursäure und salzsaures Aethylamin liefert.

I.

$$3\left.\begin{matrix}CONHC_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}NHCl = 3\,NH_4Cl + (CONC_2H_5)_3.$$

II.

$$3\left.\begin{matrix}CONH_2\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N.HCl = 3\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N.HCl + (CONH)_3.$$

Beide Aethylharnstoffe erlitten erst bei 160° Zersetzung, es entwichen Dämpfe, welche von verdünnter Lösung von Platinchlorid aufgenommen wurden. Nach beendeter Operation wurde diese Lösung zur Trockne verdampft, mit einem Gemisch von 1 Volum Aether und zwei Vol. Alkohol extrahirt und das zurückbleibende Platindoppelsalz gesammelt.

[1]) Ann. Chem. Pharm. **61**, 249.

Beim Verbrennen derselben mit Kupferoxyd entwickelten die Zersetzungsproducte beider Verbindungen Kohlensäure, auch die ausgeführten Platinbestimmungen ergaben für beide völlig gleiche Werthe:

I. 0,2698 Grm. lieferten nach dem Glühen 0,1102 Grm. Pt = 40,84 % Pt.

0,2355 Grm. gaben 0,0960 Grm. Pt = 40,76 % Pt.

II. 0,1822 Grm. der zweiten Substanz gaben 0,0747 Grm. Pt = 40,88 % Pt.

0,4786 Grm. gaben 0,1953 Grm. Pt = 40,8 % Pt.

In beiden Fällen war eine krystallinische Masse hinterblieben, welche mit stark saurer Reaction sich in viel Wasser, auch in Alkohol und Aether-Alkohol löste und sich leicht sublimiren liess. Durch die Analyse war jedoch eine constante Zusammensetzung nicht zu ermitteln.

Da auch die Analyse des gebildeten Platindoppelsalzes darauf hinweist, dass dem vorwiegend gebildeten salzsauren Aethylamin etwas Chlorammonium beigemischt ist, die rückständige Verbindung aber durch ein schwer lösliches Kupfer- und Natronsalz, sowie durch eine wenn auch sehr geringe Ausgabe von Cyansäuredämpfen beim Erhitzen charakterisirt ist, so vermuthe ich, dass die Spaltung der Art erfolgt, dass Cyanursäure neben Cyanursäureäther entsteht, oder wahrscheinlicher, dass sich ein Gemisch von Cyanursäureäthern gebildet hat, dessen Hauptgemengtheil ein zweifach saurer Aether ist:

$$3\begin{Bmatrix} CONHC_2H_5 \\ H \\ H \end{Bmatrix} N.HCl = \begin{Bmatrix} CONH \\ CONH \\ CONC_2H_5 \end{Bmatrix} + 2\begin{Bmatrix} C_2H_5 \\ H \\ H \end{Bmatrix} N.HCl + NH_4Cl.$$

Das Platindoppelsalz einer derartig gemischten Doppelverbindung würde 40,807 % Pt enthalten.

Das eine steht fest, dass die Spaltung beider Aethylharnstoffe unter dem Einfluss von Salzsäuregas völlig gleichmässig verläuft.

Heintz[1]) ist es gelungen, durch Versetzen concentrirter wässriger Harnstofflösung mit Platinchlorid an der Luft leicht zerfliessliche Krystalle von salzsaurem Harnstoff-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **198**, 91.

Platinchlorid zu erhalten. Analoge Versuche stellte ich mit den Aethylharnstoffen an. Das mit zwei Molekülen Salzsäure krystallisirende Platinchlorid wurde in verdünnter wässriger Lösung mit genau der zur Zersetzung nöthigen Menge Aethylharnstofflösung versetzt, und die Flüssigkeit im Vacuum verdunstet. Es hinterblieb ein dicker rothbrauner Syrup, aus welchem sich nur noch Spuren von Platinchlorid durch Aether-Alkohol ausziehen liessen, welcher aber, da selbst nach langem Stehen Krystalle daraus nicht zu erhalten waren, wenig geeignet zur Analyse war. Beide Körper verhielten sich auch in diesem Falle völlig gleich.

Ausser mit den genannten, verbindet sich Harnstoff mit zahlreichen anderen anorganischen, wie organischen Säuren. Bieten schon beim Harnstoff selbst diese Salze ein im Ganzen untergeordneteres Interesse, so glaubte ich, da sich auch bei den erwähnten hauptsächlich charakteristischen Verbindungen eine solche Uebereinstimmung herausgestellt hatte, von der Untersuchung derselben hier absehen zu können.

Ebenso wie Harnstoff selbst, besitzt auch Aethylharnstoff die Fähigkeit, sich mit Metalloxyden zu verbinden, und zwar scheint er, wie das Mulder[1]) vom gewöhnlichen Harnstoff beobachtet hat, wenigstens gewissen Metallen gegenüber, mit schwach sauren Eigenschaften aufzutreten.

Frisch gefälltes Quecksilberoxyd wurde auf dem Wasserbade einige Zeit mit verdünnter wässriger Lösung der zwei Aethylharnstoffe digerirt und heiss filtrirt. Beim Erkalten schieden sich aus dem Filtrate in beiden Fällen kleine Nadeln, meist warzenförmig aggregirt, aus, welche in kaltem Wasser fast unlöslich, ebenso schwer löslich in Alkohol waren, und beim trocknen Erhitzen Aethylamin neben Ammoniak entwickelten. Die im Vacuum getrocknete Substanz wurde in viel heissem Wasser gelöst, mit etwas Salpetersäure angesäuert und durch Schwefelwasserstoff gefällt. Die Analyse von beiden Körpern, welche sich auch sonst physikalisch ganz gleich verhielten, gab wieder gleiche Resultate:

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **6**, 1019.

0,1873 Grm. der ersten Verbindung lieferten 0,1166 Grm. HgS, entsprechend 0,1005 Grm. Hg = 53,66 % Hg.

0,1960 Grm. der zweiten Substanz lieferten 0,1217 Grm. HgS, entsprechend 0,1049 Grm. Hg = 53,52 % Hg.

0,0683 Grm. gaben 0,0427 Grm. HgS, entsprechend 0,03646 Grm. Hg = 53,4 % Hg.

Liebig[1]), der nächst Dessaignes derartige Verbindungen des Harnstoffs dargestellt hat, hält sie für Doppelverbindungen von Harnstoff mit Quecksilberoxyd:

$$CON_2H_4 + HgO.$$

Eine analoge Verbindung des Aethylharnstoffs:

$$CON_2\begin{matrix}H_3\\C_2H_5\end{matrix} + HgO$$

würde 65,79 % Quecksilber enthalten. Der gefundene Werth, im Durchschnitt 53,5 %, führt zu der Formel:

$$\left.\begin{matrix}CONHC_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}Hg\\H\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}\\CONHC_2H_5\end{matrix}\right.$$

Die berechnete Quecksilbermenge dieser Verbindung beträgt 53,47 % Hg. Ist die Verbindung wirklich so constituirt, so liegt die Vermuthung nahe, dass es gelingen werde, durch geeignete Einwirkung von Jodäthyl aus ihr den Diäthylharnstoff, eventuell aus den beiden, verschieden dargestellten Körpern, die bekannten isomeren Diäthylharnstoffe darzustellen:

I.

$$\left.\begin{matrix}CONHC_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}Hg\\H\end{matrix}\right\}N + 2\,C_2H_5J = 2\left.\begin{matrix}CONHC_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N + HgJ_2.$$

II.

$$\left.\begin{matrix}CONH_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}Hg\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N + 2\,C_2H_5J = 2\left.\begin{matrix}CONH_2\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N + HgJ_2.$$

[1]) Ann. Chem. Pharm. 85, 239.

Leider blieben diese Versuche ohne Erfolg, es resultirten beim Behandeln von Jodäthyl mit beiden Quecksilberverbindungen immer ohne jede Abscheidung von Jodquecksilber schmierige braune Lösungen, aus denen es nicht gelang, einen Körper von der Zusammensetzung oder den Eigenschaften der Diäthylharnstoffe zu erhalten; Jodäthyl scheint überhaupt ganz ohne Einwirkung auf diese Harnstoffverbindungen zu bleiben. Bemerkt sei übrigens noch, dass es nur gelingt, einen relativ geringen Theil der Aethylharnstoffe in Verbindung mit Quecksilber zu bringen. Versucht man die Menge durch längeres Erwärmen oder Kochen der Lösung mit frischem Quecksilberoxyd zu vergrössern, so tritt unter Reduction von Quecksilber schnell Zersetzung ein.

Noch unbeständiger als diese Verbindung mit Quecksilber ist die

Silberverbindung.

Ebenso wie Harnstoff selbst, nehmen auch beide Monoäthylharnstoffe in wässriger Lösung reichliche Mengen von frisch gefälltem Silberoxyd auf; das Product ist ungemein löslich in Wasser, zersetzt sich jedoch in dieser Lösung bei gewisser Concentration selbst im Vacuum. Da es auf diese Art nicht gelang, der gewünschten Verbindung habhaft zu werden, es aber von Interesse schien zu erfahren, in welchem Verhältniss die Aethylharnstoffe mit Silberoxyd in Verbindung treten, namentlich aber auch, ob sie eben so wenig wie Harnstoff selbst im Stande sind, Verbindungen zu bilden, welche in einem Molekül nur ein Silberatom für ein Wasserstoffatom substituirt enthalten, oder ob hier eine Verbindung: $\left.\begin{matrix}CONH_2\\C_2H_5\\Ag\end{matrix}\right\}N$, resp. von dem aus Cyansäureäther und Ammoniak erhaltenen Producte die Verbindung: $\left.\begin{matrix}CONHC_2H_5\\H\\Ag\end{matrix}\right\}N$ dargestellt werden kann, so versuchte ich nach Mulder's[1]) Vorschrift durch Versetzen einer Lösung

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 6, 1019.

von salpetersaurem Silber und Aethylharnstoff mit Natronlauge einen Silberäthylharnstoff darzustellen. Es schied sich ein gallertartiger Niederschlag aus; da ihm immer etwas Silberoxyd beigemischt war, so musste er aus absolutem Alkohol umkrystallisirt werden. Selbst diese alkoholische Lösung schwärzte sich im Vacuum, wobei deutlich ammoniakalischer Geruch bemerkbar wurde. Ein Versuch, direct aus dieser alkoholischen Silberäthylharnstofflösung durch Erhitzen mit Jodäthyl Diäthylharnstoff darzustellen, blieb ebenfalls ohne den gewünschten Erfolg. Beide Aethylharnstoffe verhielten sich bei diesen Versuchen wieder gleich.

Beim Vermischen alkalischer Aethylharnstofflösungen mit Quecksilberchlorid und salpetersaurem Quecksilberoxyd entstehen weisse Niederschläge, welche jedenfalls den Verbindungen des gewöhnlichen Harnstoffs entsprechen, die aber, da sie in beiden Fällen äusserlich sich durchaus glichen, überhaupt sich bei diesen Versuchen wieder völlig gleich verhielten, nicht weiter untersucht wurden.

Ebenso scheinen die zwei Aethylharnstoffe sich durch salpetersaures Quecksilberoxyd vollständig niederschlagen zu lassen.

Die zahlreichen, doch wenig Charakteristisches darbietenden Doppelsalze mit anderen salzsauren und salpetersauren Verbindungen glaubte ich ebenfalls hier ausser Acht lassen zu können.

Bei der vergleichenden Prüfung des chemischen Verhaltens beider Aethylharnstoffe sind zwei weitere Fragen zu beantworten, einmal:

Ob unter dem Einfluss der verschiedenen Reagentien in beiden Verbindungen das Aethylradical sich gleich verhält, sodann ob es gelingt, durch weitere Substitution von einem Wasserstoffatom durch ein Alkohol- oder Säureradical isomere disubstituirte Producte darzustellen.

Unter dem Einfluss der Wärme erleidet der gewöhnliche Harnstoff interessante Umwandlungen. Je nach der Temperatur, welcher man ihn aussetzt, geht er aus zwei Molekülen unter Ammoniakaustritt in Biuret, aus drei Mole-

külen unter Abgabe dreier Moleküle Ammoniak in Cyanursäure, oder, indem vier Moleküle in Verbindung treten, unter Austritt von Kohlensäure und vier Molekülen Ammoniak in Melanurensäure über.

I.

$$2\left\{\begin{matrix}CONH_2\\H\\H\end{matrix}\right\}N = NH_3 + \left\{\begin{matrix}CONH_2\\CONH_2\\H\end{matrix}\right\}N.$$

II.

$$3\left\{\begin{matrix}CONH_2\\H\\H\end{matrix}\right\}N = 3\,NH_3 + (CONH)_3.$$

III.

$$4\left\{\begin{matrix}CONH_2\\H\\H\end{matrix}\right\}N = CO_2 + 4\,NH_3 + \begin{matrix}CONH\\CONH\\CONNH_4\end{matrix}.$$

Weniger interessant gestaltet sich eine derartige Zersetzung beim Aethylharnstoff. Schon Wurtz[1]) theilt mit, dass derselbe beim Erhitzen auf 200° Ammoniak und Diäthylamin entwickelt und ein Gemenge von Cyanursäure-äthern bildet, dessen Hauptbestandtheil der Aether: $\begin{matrix}CONH\\CONC_2H_5\\CONC_2H_5\end{matrix}$ ist. Später[2]) berichtigt er seine Angabe dahin, dass diese Körper aus drei Molekülen Aethylharnstoff unter Abgabe zweier Moleküle Ammoniak und eines Moleküls Aethylamin entstehen:

$$3\left\{\begin{matrix}CONHC_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N = 2\,NH_3 + \left\{\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \begin{matrix}CONH\\CONC_2H_5\\CONC_2H_5\end{matrix}.$$

Auch Weltzien[3]) versuchte vergeblich, durch Abspaltung eines Moleküls Aethylamin aus zwei Molekülen Aethylharnstoff ein äthylirtes Biuret, nach seiner Meinung Kreatin, zu erhalten. Er fand, dass Aethylamin neben Ammoniak entwickelt wird, unter Bildung von Cyanursäure-

[1]) Compt. rend. **32**, 414.
[2]) Centralbl. f. Pharm. 1862, 242.
[3]) Ann. Chem. Pharm. **100**, 192.

äthern, welche theils im Rückstande bleiben, theils sublimiren, deren Trennung nicht vollständig gelingt.

Mit der Berichtigung, dass eine Zersetzung schon bei 120° beginnt, fand ich diese Angaben für beide Aethylharnstoffe bestätigt, aus beiden entwickelt sich beim Erhitzen gleichmässig Aethylamin neben Ammoniak, und es hinterbleibt dasselbe Gemisch von Cyanursäureäthern. Quantitative Versuche, indem ganz gleiche Mengen in einem Porcellanschiffchen im Luftbade gleich lange auf dieselbe Temperatur erhitzt, nach beendigter Entwicklung von Ammoniakbase die Menge des Rückstandes bestimmt und zur Analyse verwandt wurde, überzeugten mich, dass der Process bei beiden Verbindungen gleich verläuft:

0,3984 Grm. Substanz hatten 0,2474 Grm., 0,3672 Grm. des zweiten Körpers 0,2317 Grm. an Gewicht verloren.

Die zurückgebliebenen 0,151 resp. 0,1355 Grm. lieferten nach Dumas' Methode 36,5 resp. 32,5 Ccm. Stickstoff, bei der Temperatur 20° und dem Barometerstande 750 Mm., entsprechend 0,0403 Grm. = 26,6 % resp. 0,0367 Grm. N = 27,1 % N.

0,2085 Grm. mit Kupferoxyd und vorgelegten Kupferspiralen, zuletzt im Sauerstoffstrome verbrannt, lieferten 0,3080 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,0840 Grm. = 40,28 % C und 0,1842 Grm. Wasser, entsprechend 0,02047 Grm. = 9,818 % H.

Der für die Cyanursäureäther zu hohe Stickstoff- und zu niedrige Kohlenstoffgehalt kann von Beimischung einer Spur unzersetzten Aethylharnstoffs herrühren, vielleicht auch daher, dass hauptsächlich zweifach saurer Cyanursäureäther zurückgeblieben ist, da der einfach saure sehr viel leichter flüchtig als dieser zu sein scheint. Eine weitere Möglichkeit bleibt nicht ausgeschlossen, dass Melanurensäure, resp. ihr homologe Producte neben Cyanursäureäthern in geringer Menge bei dem trocknen Erhitzen von Aethylharnstoff entstanden sind.

Leider gelang es mir nicht, die beim Erhitzen entwickelte absolute Menge von Ammoniakbase zu ermitteln; der Platingehalt ihres Platindoppelsalzes betrug 42,267 resp. 42,767 %.

0,9355 Grm. Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,395 Grm. Pt = 42,267 %.

1,0660 Grm. Substanz ebenso 0,4559 Grm. Pt = 42,76 % Pt.

Das Platindoppelsalz eines Gemisches von zwei Molekülen Ammoniak und einem Molekül Aethylamin enthält 42,46 % Platin.

Unter Wasserzufuhr, welche sowohl durch Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre, wie durch concentrirte Schwefelsäure bewirkt werden kann, gehen beide Aethylharnstoffe in ein Gemisch von kohlensaurem Ammon und kohlensaurem Aethylamin über. Ebenso wirken Alkalien.

Kolbe[1]) erklärt die Spaltung, welche Harnstoff durch Kalihydrat erfährt, in der Art, dass unter gleichzeitiger Aufnahme der Elemente von einem Molekül Wasser eine Abtrennung der Gruppe des Carbaminsäureradicals von dem Ammoniakradical erfolgt. Letztere wird unter Aufnahme von einem Atom Wasserstoff wieder zu einem Ammoniak, erstere zu Kohlensäure und ebenfalls einem Ammoniak. Mussten daher auch bei der Einwirkung derartiger Agentien die Endzersetzungsproducte beider Aethylharnstoffe nach dieser Auffassung dieselben sein, so war es doch immerhin denkbar, dass beide, bei vorsichtig eingeleiteter Zersetzung durch ganz verdünnte Alkalien oder durch schwächer wirkende Basen, eine nicht ganz gleichmässige Zersetzung erfahren würden. Allein auch so konnte ich keine Verschiedenheit nachweisen; gleichmässig entwickeln beide bei den verschiedensten Concentrations- und Temperaturverhältnissen Aethylamin neben Ammoniak. Zahlreiche Bestimmungen der Platindoppelsalze der in den verschiedensten Zersetzungsstadien erzeugten Basen führten in beiden Fällen zu Werthen, welche auf ein Aethylamin und Ammoniak zu gleichen Theilen enthaltendes Gemisch hinwiesen.

Auch bei Einwirkung schwächer wirkender Basen, wie Quecksilberoxyd, Silberoxyd, frisch gefälltes Bleioxydhydrat und Magnesia, welche nach längerer Zeit in der Siedehitze oder im zugeschmolzenen Rohre vollständig zersetzend einwirken, liessen sich Verschiedenheiten in dem Verhalten beider Körper nicht beobachten.

Gegen salpetrige Säure in wässriger Lösung, wie gegen

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1867, 52.

unterchlorigsaures Natron verhalten sich beide Aethylharnstoffe gleich. Die Zersetzung erfolgt wie beim Harnstoff selbst in Kohlensäure, Stickstoff, Wasser und Alkohol:

$$\left.\begin{matrix}CONHC_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N + N_2O_3 = CO_2 + H_2O + C_2H_5OH + N_4.$$

$$\left.\begin{matrix}CONHC_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N + 3NaOCl = 3NaCl + CO_2 + H_2O + C_2H_5OH + N_2.$$

Aehnlich zersetzend wirken auch andere Oxydationsmittel, wie übermangansaures Kali in schwefelsaurer Lösung, auf wässrige Lösungen beider Aethylharnstoffe. Beim Erwärmen der Mischungen scheidet sich schnell Mangansuperoxyd ab, während Aldehyd nebst Kohlensäure und Stickstoff auftreten. Beim Uebersättigen mit Natronlauge ist ein deutlich ammoniakalischer Geruch bemerkbar, ein Beweis, dass die Zersetzung ebenso verläuft, wie sie Bechamp[1]) beim gewöhnlichen Harnstoff beobachtet hat.

Wie es Wöhler[2]) gelang, den Harnstoff aus dem cyansauren Ammonium darzustellen, so beobachtete er in Gemeinschaft mit Liebig[3]), dass derselbe sich auch wieder in ein cyansaures Salz zurückführen lässt. Beim Eindampfen der gemischten wässrigen Lösungen von Harnstoff und salpetersaurem Silber erfolgt eine Umsetzung in cyansaures Silber und salpetersaures Ammon.

Nach dieser Beobachtung lässt sich von vorn herein vermuthen, dass der aus cyansaurem Aethylammonium entstandene Aethylharnstoff in ein cyansaures Salz zurückgeführt werden kann; zweifelhaft indessen, zugleich aber interessant ist es, zu lernen, ob auch das aus Cyansäureäther und Ammoniak erhaltene Product eine derartige Umsetzung erfährt. Auch bei dieser Reaction zeigen beide Aethylharnstoffe dasselbe Verhalten. Beim Verdunsten ihrer wässrigen Lösungen mit salpetersaurem Silber hinterbleibt eine

[1]) Compt. rend. **43**, 548.
[2]) Pogg. Ann. **12**, 255.
[3]) Ann. Chem. Pharm. **26**, 301.

Masse, welche in Wasser sich nicht vollständig, dagegen in verdünnter Salpetersäure und Ammoniak wenigstens grösstentheils löst, im Wesentlichen aus cyansaurem Silber besteht, welchem etwas reducirtes Silber beigemischt ist.

Nach Wurtz[1]) wirkt auf eine wässrige Lösung des Aethylharnstoffs Chlor in der Weise ein, dass sich ein Oel abscheidet, dessen Natur noch nicht ermittelt ist. Bei gleich concentrirter Lösung der zwei Aethylharnstoffe, welche unter ganz denselben Bedingungen mit Chlor behandelt wurden, habe ich ebenfalls Abscheidung eines Oels beobachtet. Dasselbe war selbst in Kältemischung nicht zum Erstarren zu bringen, die Menge aber in beiden Fällen so gering, dass eine Reinigung behufs Ermittelung der Natur desselben unterblieb. Sein furchtbarer Geruch liess auf das Vorhandensein von flüssigem Chlorcyan schliessen, doch erzeugte Kalilauge damit kein Cyankalium. Jedenfalls ist unter dem Einflusse von Chlor, ebenso wie bei der Einwirkung von Salzsäure, von den Aethylharnstoffen zunächst Aethylamin neben Ammoniak abgespalten worden, und auf die gebildeten Cyanursäureäther hat Chlor weiter zersetzend eingewirkt.

Durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther stellten Wilm und Wischin[2]) aus Harnstoff den zuerst von Wöhler und Liebig beobachteten Allophansäureäther dar.

$$CO\begin{cases}Cl\\OC_2H_5\end{cases} + \left.\begin{matrix}CONH_2\\H\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}CONH_2\\COOC_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N + HCl.$$

Dies veranlasste mich zu folgenden Versuchen. Zunächst wurde der aus cyansaurem Aethylamin erhaltene Aethylharnstoff in einem Kölbchen am aufsteigenden Kühlrohr mit einem geringen Ueberschuss von Chlorkohlensäureäther erhitzt. Nachdem die reichlich auftretende Entwicklung von Salzsäuregas nachgelassen hatte, wurde noch längere Zeit gelinde im

[1]) Compt. rend. **32**, 414.
[2]) Ann. Chem. Pharm. **147**, 155.

Wasserbade erwärmt, darauf erkalten lassen. Es hinterblieb ein dicker, angenehm ätherisch riechender Syrup, welcher von Alkohol, Aether und selbst von kaltem Wasser begierig aufgenommen wurde. Beim Verdunsten besonders der ätherischen Lösung entstanden kleine, moosartig verfilzte Nadeln, welche, wie es schien, sich unzersetzt sublimiren liessen. — Ebenso wie hier wurde eine Portion des aus Cyansäureäther mit Ammniak erhaltenen Productes behandelt; auch aus diesem Körper wurde bei der Einwirkung nicht Chloräthyl, sondern reine Salzsäure entbunden, es resultirte ein Product mit denselben Eigenschaften, wie im ersten Falle.

Da mir nur noch wenig Material zur Verfügung stand, und bei weiterer Reinigung eines so ungemein leicht löslichen Körpers immer viel verloren geht, so suchte ich die erhaltenen Allophansäureäther mit anderen Verbindungen in Reaction zu bringen, um dadurch einen Einblick in ihre Constitution zu gewinnen. Beide wurden zu diesem Zwecke mit einem Ueberschuss von Anilin aufgekocht, das Product nach dem Erkalten mit Salzsäure übersättigt und zunächst mit kaltem, darauf mit warmem Wasser extrahirt. Es hinterblieb in beiden Fällen ein Körper, welcher aus viel kochendem Wasser in prachtvollen weissen Nadeln krystallisirte. Die Krystalle schmolzen gegen 210° und waren in kaltem Wasser und Alkohol sehr schwer löslich; sie bestanden aus reinem

Diphenylbiuret.

0,1456 Grm. Substanz bei 110° getrocknet, gaben nach Dumas' Methode 21,5 Ccm. N bei der Temperatur 20° und dem Barometerstande 747 Mm., entsprechend 0,0242 Grm. N = 16,6 % N. Das Diphenylbiuret enthält 16,45 % N.

Beim Kochen mit Anilin hatte sich ausserdem eine Ammoniakbase entwickelt, deren Platindoppelsalz, mit Kupferoxyd verbrannt, viel Kohlensäure lieferte und einen Platingehalt erwies, welcher dem des salzsauren Aethylamin-Platinchlorids entspricht.

0,2134 Grm. Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,0845 Grm. Pt = 39,59 %.

Das Salz: $2\left[\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N.HCl\Big] + PtCl_4$ enthält 39,29 % Pt.

Die Reaction zwischen Chlorkohlensäureäther und beiden Aethylharnstoffen ist demnach so verlaufen, dass ein Wasserstoffatom durch das Radical Carboxäthyl, $COOC_2H_5$, vertreten wird, und Salzsäuregas entweicht.

$$\left.\begin{matrix}CONHC_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N + CO\begin{matrix}Cl\\OC_2H_5\end{matrix} = HCl + \left.\begin{matrix}CONHC_2H_5\\COOC_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Ebenso wie Allophansäureäther selbst, wird der analog gebildete Aethylallophansäureäther durch Kochen mit Anilin in Diphenylbiuret übergeführt[1]), indem aus dem Aether zunächst das phenylirte Amid entsteht, sodann in beiden Fällen ein Atom Phenyl gegen das ein Wasserstoffatom substituirende Alkoholradical eingetauscht wird.

$$\left.\begin{matrix}CONH_2\\COOC_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N + 2\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N = C_2H_5OH + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}CONH_2\\CONHC_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N.$$

Durch Behandeln von Dicyansäure-Phenyläther mit alkoholischem Ammoniak[2]) entsteht ein Diphenylbiuret, welches dem aus Allophansäureäther erzeugten isomer, nicht identisch ist.

$$(CONC_6H_5)_2 + H_2N = \left.\begin{matrix}CONHC_6H_5\\CONHC_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Sind die von den beiden Aethylharnstoffen derivirenden Aethylallophansäureäther verschieden constituirt, etwa im Sinne der beiden Formeln:

$$\left.\begin{matrix}CONHC_2H_5\\COOC_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix}CONH_2\\COOC_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N,$$

---

[1]) A. W. Hofmann, Ber. Berl. chem. Ges. 4, 265.
[2]) A. W. Hofmann, Ber. Berl. chem. Ges. 4, 250.

so können sie beim Behandeln mit Anilin, vorausgesetzt, dass die Reaction sonst gleich verläuft, eventuell die beiden isomeren Diphenylbiurete liefern:

I.

$$\left.\begin{matrix}CONHC_2H_5\\COOC_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N + 2\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N = C_2H_5OH + \left\{\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

$$+ \left.\begin{matrix}CONHC_6H_5\\CONHC_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N.$$

II.

$$\left.\begin{matrix}CONH_2\\COOC_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N + 2\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N = C_2H_5OH + \left\{\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

$$+ \left.\begin{matrix}CONH_2\\CONHC_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N.$$

Auch der aus Aethylharnstoff (A) mit Chlorkohlensäureäther erzeugte Aethylallophansäureäther entwickelte beim Kochen mit Anilin Aethylamin, es hinterblieb nach dem Reinigen dasselbe bei 210° schmelzende α-Diphenylbiuret wie im ersten Falle.

Weitere Derivate der erhaltenen Aethylallophansäureäther zu untersuchen, verhinderte mich Mangel an Material. Um jedoch wenigstens das immerhin interessante Amid — Monoäthylbiuret — einen Körper, welchen man lange Zeit für identisch mit Kreatin gehalten hat, kennen zu lernen, versuchte ich zu seiner Darstellung einen Weg einzuschlagen, welchen Weith[1]) zur Gewinnung von Monophenylbiuret empfohlen hat.

Trockner Aethylharnstoff (A) wurde mit einem Ueberschuss von Dreifach-Chlorphosphor im Wasserbade erwärmt. Nach einiger Zeit, nachdem die Masse homogen geworden war, wurde der überschüssige Chlorphosphor abdestillirt; es hinterblieb ein dickflüssiges gelbliches Liquidum, aus welchem

[1]) Weith, Ber. Berl. chem. Ges. **10**, 1743.

es mir jedoch bei den geringen Mengen, mit welchen ich zu operiren hatte, nicht gelang, das gewünschte Aethylbiuret zu isoliren. Dass es sich wirklich gebildet hatte, bewiesen mir die allerdings nur kleinen Quantitäten des bei 210° schmelzenden Diphenylbiuretes, welche ich durch Kochen mit überschüssigem Anilin daraus erhielt. Ebenso verhielt sich der Aethylharnstoff (B).

Wie Biuret und Allophansäureäther tauscht auch Harnstoff selbst beim Erhitzen mit Anilin[1]) zwei Atome Wasserstoff gegen Phenyl aus; es entsteht Diphenylharnstoff.

Obwohl der Versuch, bei dieser Reaction aus beiden Monoäthylharnstoffen isomere Diphenylharnstoffe zu erhalten, nach den Erfahrungen wenigstens, welche bei den Aethylallophansäureäthern gemacht waren, wenig Aussicht auf Erfolg versprach, wurden Beide mit dem dreifachen Gewichte von Anilin auf 150° erhitzt. Es entwichen ammoniakalische Dämpfe, deren Platindoppelsalze mit Kupferoxyd verbrannt Kohlensäure entwickelten und 42,89 resp. 42,58 % Platin enthielten:

0,8988 Grm. Substanz lieferten nach dem Glühen 0,3855 Grm. Pt = 42,89 %.

0,6608 Grm. gaben 0,2814 Grm. Pt = 42,584 %.

Werthe, welche für ein aus je einem Molekül Aethylamin und Ammoniak bestehendes Doppelsalz sprechen.

Die zurückgebliebenen krystallinischen Massen wurden mit Salzsäure und Wasser ausgewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Es entstanden in beiden Fällen farblose Nadeln, welche, in Wasser sehr schwer löslich, sich leicht in Aether und heissem Alkohol lösten. Die Analyse gab Zahlen, welche genau auf Diphenylharnstoff stimmen:

0,1285 Grm. gaben 15 Ccm. Stickstoff, bei der Temperatur 19° und dem Barometerstande 753 Mm., entsprechend 0,0171 Grm. N = 13,3 %.

0,1585 Grm. gaben 18,5 Ccm. Stickstoff, bei der Temperatur 19° und dem Barometerstande 753 Mm., entsprechend 0,0211 Grm. N = 13,3 %.

---

[1]) Baeyer, Ann. Chem. Pharm. **131**, 252.

Die Verbindung: $\left.\begin{matrix}CONHC_6H_5\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N$ enthält 13,207 % N.

Der Schmelzpunkt liegt bei 228°. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt beide aus den verschieden dargestellen Aethylharnstoffen erzeugten diphenylirten Produkte unter Entbindung von Kohlensäure; eine blaue Färbung, welche bei dieser Zersetzung des β-Diphenylharnstoffs durch Bildung von Diphenylamin hätte entstehen müssen, war weder in dem einen, noch in dem anderen Falle zu beobachten. Aus beiden Aethylharnstoffen entsteht derselbe α-Diphenylharnstoff. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}CONH_2\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N + 2\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}CONHC_6H_5\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N + H_3N + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Zinin[1]) und gleichzeitig Moldenhauer[2]) haben beobachtet, dass durch Einwirkung von Säurechloriden resp. Anhydriden auf Harnstoff Körper entstehen, welche als Harnstoffe aufzufassen sind, die ein Wasserstoffatom durch ein Säureradical substituirt enthalten.

Wenn auf einen monosubstituirten Harnstoff Säurechloride einwirken, so kann der Fall eintreten, dass entweder das Alkoholradical durch das Säureradical substituirt wird, unter Bildung derselben Producte, welche aus dem gewöhnlichen Harnstoff entstehen, oder, dass durch Substitution von einem Wasserstoffatom harnstoffartige Körper gebildet werden, welche einestheils ein Alkoholradical, anderentheils ein Säureradical enthalten. Wie alle disubstituirten, müssen auch solche Harnstoffderivate in zwei isomeren Modificationen existiren, welche eventuell aus den beiden zu untersuchenden Aethylharnstoffen hätten entstehen können.

Acetylchlorid wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur heftig auf die beiden Aethylharnstoffe ein; das Gemisch wird

---

[1]) Zinin, Petersb. Acad. Bull. **12**, 281. — Ann. Chem. Pharm. **92**, 403.

[2]) Moldenhauer, Ann. Chem. Pharm. **94**, 100.

flüssig und entbindet in beiden Fällen reichliche Mengen von Salzsäure. Hat diese Entwicklung nachgelassen, so erwärmt man gelinde im Wasserbade zur Verjagung des überschüssigen Chloracetyls. Die Masse erstarrt alsdann zu einem Krystallbrei, welcher von Wasser, Alkohol und Aether leicht aufgenommen wird. Aus der ätherischen Lösung scheiden sich dicke Säulen ab, welche gegen 120° schmelzen und sich in schönen, langen Nadeln sublimiren lassen. Wie die Analyse erwies, bestanden sie aus reinem

Acetyl-Aethylharnstoff.

I. 0,0605 Grm. Substanz gaben 11,1 Ccm. N bei der Temperatur 11° und dem Barometerstande 748 Mm., entsprechend 0,0130 Grm. = 21,5° Stickstoff.

II. 0,2486 Grm. Substanz gaben bei der Temperatur 11° und dem Barometerstande 748 Mm. 46 Ccm. Stickstoff, entsprechend 0,0539 Grm. = 21,7 % Stickstoff.

Die Verbindung: $\left.\begin{matrix} CONH_2 \\ C_2H_5 \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\}$ N enthält 21,54 % Stickstoff.

Verhielten sich die aus den verschiedenen Aethylharnstoffen auf gleiche Weise erzeugten Producte schon äusserlich physikalisch völlig gleich, so zeigte auch ihr chemisches Verhalten keine Unterschiede.

Die isomeren Acetyl-Aethylharnstoffe werden sich voraussichtlich beim Erhitzen nicht gleich verhalten, sondern der eine dabei wahrscheinlich Cyanursäureäther und Acetamid, der andere Cyanursäure und Aethylacetamid liefern:

I.

$$\left.\begin{matrix} CONHC_2H_5 \\ 3\quad C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} CONC_2H_5 \\ CONC_2H_5 \\ CONC_2H_5 \end{matrix}\right\} + 3 \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

II.

$$\left.\begin{matrix} CONH_2 \\ 3\quad C_2H_5 \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} CONH \\ CONH \\ CONH \end{matrix}\right\} + 3 \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Beide von mir erhaltenen Producte lieferten, längere Zeit auf ungefähr 150° erhitzt, einige Tropfen eines Destillates,

welches aus Aethylacetamid bestand, während Cyanursäure im Rückstande blieb. Bei langem Kochen mit Kalilauge entwickelt sich Aethylamin neben Ammoniak, und es bleibt ein Gemisch von essigsaurem und kohlensaurem Kali zurück:

$$\left.\begin{matrix} CONH_2 \\ C_2H_5 \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} N + 3KOH = K_2CO_3 + (CH_3CO)OK + NH_3 + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Aehnlich wie Acetylchlorid wirkt auch Benzoylchlorid. Werden die trocknen Aethylharnstoffe mit Benzoylchlorid auf 130° erhitzt, so lösen sie sich auf und Salzsäure entweicht in Strömen. Nach dem Erkalten wird die krystallinische Masse aus heissem Wasser öfters umkrystallisirt. Die erhaltenen schneeweissen, schön krystallisirenden Nadeln lösen sich leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether, sind in kaltem Wasser fast unlöslich. Nach der Analyse bestehen diese Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 168° liegt, aus reinem

Benzoyl-Aethylharnstoff.

0,1245 Grm. Substanz gaben 16,2 Ccm. Stickstoff bei der Temperatur 20° und dem Barometerstande 747 Mm., entsprechend 0,0182 Grm. = 14,6 % N.

Die Verbindung: $\left.\begin{matrix} CONH_2 \\ C_2H_5 \\ C_6H_5CO \end{matrix}\right\} N$ enthält 14,58 % Stickstoff.

Ein Benzoyl-Aethylharnstoff ist bereits früher von Lössner[1]) beim Behandeln des von ihm dargestellten Benzoyl-Aethyloxysulfocarbaminsäure-Aethyläthers mit alkoholischem Ammoniak beobachtet worden. Da Lössner weder Schmelzpunkt, noch Zersetzungsproducte angegeben hat, so lässt sich nicht entscheiden, ob die beiden Producte identisch oder isomer sind. Eine Zersetzung, wie sie Lössner angiebt:

$$CO\left\{\begin{matrix} N\left\{\begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_2H_5 \end{matrix}\right. \\ N\left\{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right. \end{matrix}\right. + 3KOH + H_2O = C_6H_5COOK + K_2CO_3 + 2NH_3 + C_2H_5OH,$$

[1]) Lössner, Dies. Journ. [2] **10**, 235.

konnte ich nicht beobachten. Selbst nach längerem Kochen mit concentrirter Kalilauge war im Destillate Alkohol nicht nachzuweisen. Die Reaction erfolgt einfach in dem Sinne der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}CONH_2\\C_6H_5CO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N + 3\,KOH = C_6H_5COOK + K_2CO_3 + NH_3 + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, liefern beide Körper Cyanursäure und den Geruch nach Benzonitril, welches jedenfalls aus dem primär gebildeten Aethylbenzamid durch Alkoholabspaltung entstanden ist. Beim Erhitzen mit Salpetersäure scheiden sie reichliche Mengen von Benzoësäure ab.

Um zu erfahren, wie die Aethylharnstoffe sich zweibasischen Säuren gegenüber verhalten, versuchte ich zunächst, durch Zusammenschmelzen mit Phtalsäure-Anhydrid einen Phtalyl-Diäthylharnstoff zu erhalten. Die Reaction gestaltet sich jedoch hierbei ebenso, wie beim gewöhnlichen Harnstoff[1]), derart, dass Kohlensäure neben Aethylamin entweicht und eine weisse krystallinische Masse hinterbleibt, welche, aus viel heissem Wasser umkrystallisirt, am Schmelzpunkt 228° als Phtalimid erkannt wurde.

$$\left.\begin{matrix}CONH_2\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N + C_6H_4\left.\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}O = C_6H_4\left.\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}NH + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N + CO_2.$$

Ebenso verläuft die Reaction bei Anwendung von Phtalylchlorid. Erhitzt man die Aethylharnstoffe einige Zeit mit einem Ueberschuss von Phtalylchlorid, so tritt Aethylamin neben dem deutlich zu erkennenden, stechenden Geruch von Chlorkohlenoxyd auf, und es hinterbleibt eine krystallinische, weisse Masse von Phtalimid.

$$\left.\begin{matrix}CONH_2\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N + C_6H_4\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix} = C_6H_4\left.\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}NH + COCl_2 + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Anders jedoch scheint die Reaction zu verlaufen, wenn ein Ueberschuss von Phtalylchlorid und schnelles intensives Erhitzen des Gemisches vermieden wird. Erwärmt

[1]) Biedermann, Ber. Berl. chem. Ges. **10**, 1166.

man überschüssigen Aethylharnstoff mit Phtalylchlorid vorsichtig im Oelbade, ohne die Temperatur nach dem Beginn der reichlichen Gasentwicklung weiter zu steigern, so kann weder Chlorkohlenoxyd, noch Ammoniak unter den entweichenden Dämpfen beobachtet werden; dieselben bestehen lediglich aus reiner Salzsäure. Das hinterbleibende Product, aus Aether, welcher es leicht aufnimmt, umkrystallisirt, stellt kleine Nadeln dar, welche vielleicht aus Phtalyl-Diäthylharnstoff bestehen, welche jedoch aus Mangel an Material nicht weiter untersucht werden konnten; aus demselben Grunde unterblieb es, das Verhalten der Aethylharnstoffe gegen Succinylchlorid einer Prüfung zu unterziehen. Bemerkt sei übrigens, dass bei allen diesen Versuchen beide Aethylharnstoffe sich wieder völlig gleich verhielten.

Im Anschluss hieran möchte ich noch bemerken, dass Aethylharnstoff direct mit Chloral Verbindungen eingeht, welche sich denen, die Jacobsen[1]) vom gewöhnlichen Harnstoff dargestellt hat, anschliessen. Auch bei diesen Körpern war eine Verschiedenheit in dem Verhalten beider Producte nicht nachzuweisen.

Fasst man die Summe der hier mitgetheilten Beobachtungen zusammen, so ergiebt sich zunächst, dass die Vermuthung: die aus Cyansäureäther durch Vereinigung mit Ammoniak einerseits und aus cyansaurem Aethylamin durch Umlagerung der elementaren Bestandtheile andrerseits entstandenen Aethylharnstoffe seien isomere, nicht identische Körper, nicht hat bestätigt werden können, wobei übrigens zu bemerken ist, dass genaue quantitative Versuche über Löslichkeitsverhältnisse, sowie krystallographische Messungen nicht ausgeführt sind.

Die Natur des aus den beiden Körpern durch Kochen mit Anilin entstandenen Diphenylharnstoffs und des durch dieselbe Reaction aus den Aethylallophansäureäthern erzeugten Diphenylbiuretes, sowie die Constitution der Acetyl-Aethyl-

[1]) Jacobsen, Ann. Chem. Pharm. 157, 246.

und Benzoyl-Aethylverbindungen machen es wahrscheinlich, dass, wenn anders Harnstoff als Carbaminsäureamid aufzufassen ist, beide Aethylverbindungen als dasselbe Aethylamid, Carbaminsäureäthylamid, anzusprechen sind.

Scheint zwar der Umstand, dass eine Isomerie auch bei diesen Monosubstitutionsverbindungen nicht hat nachgewiesen werden können, gegen Kolbe's Auffassung von der Constitution der Harnstoffkörper zu sprechen, so ist es doch denkbar, dass bei der ziemlich bedeutenden Temperatur, welche bei der Bildung des Aethylcarbaminsäureamids ins Spiel kommt, dieses, ebenso wie das cyansaure Aethylammonium, in das stabilere Carbaminsäureäthylamid sich umsetzt.

Es lag in meiner Absicht, in den Kreis dieser vergleichenden Untersuchung auch Producte zu ziehen, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf Aethylcarbaminsäureäther einerseits und von Aethylamin auf Carbaminsäureäther andrerseits entstehen können:

I.

$$CO\begin{matrix}Cl\\OC_2H_5\end{matrix} + 2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N = \left(CON\begin{matrix}H\\C_2H_5\end{matrix}\right)OC_2H_5 + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N.HCl.$$

$$\left(CON\begin{matrix}H\\C_2H_5\end{matrix}\right)OC_2H_5 + NH_3 = \left.\begin{matrix}CONHC_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N + C_2H_5OH.$$

II.

$$CO\begin{matrix}Cl\\OC_2H_5\end{matrix} + 2H_3N = (CONH_2)OC_2H_5 + H_4NCl.$$

$$(CONH_2)OC_2H_5 + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}CONH_2\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N + C_2H_5OH.$$

Da jedoch bei den vorliegenden Versuchen wenig Anhalt für eine Verschiedenheit beider Producte gefunden wurde, bei diesen Reactionen auch relativ sehr hohe Temperaturen in Anwendung gebracht werden müssen, für Umlagerungen im Molekül also günstige Gelegenheit geboten wird, da ferner die Beschaffung der nöthigen Menge an Aethylaminbase sehr zeitraubend ist, so glaubte ich von der Ausführung dieser Versuche abstehen zu sollen; vielleicht gelingt es besser,

durch harnstoffartige Verbindungen, deren eines Stickstoffatom durch Phosphor substituirt ist, einen Anhalt dafür zu gewinnen, dass beide Amide des Harnstoffs verschiedenartig fungiren.

Würde man durch Einwirkung von Aethylphosphin auf Chlorkohlensäureäther einen gephosphorten Aethylcarbaminsäureäther, aus diesem aber durch Einwirkung von Aethylamin einen Diäthylphosphorharnstoff erhalten, während andrerseits Cyansäureäther sich mit Aethylphosphin zu Diäthylphosphorharnstoff vereinigen liesse, so würde vielleicht der erste Körper sich vom Ammoniak ableiten, während der zweite mit den charakteristischen Eigenschaften der Phosphine begabt wäre.

I.

$$\left(COP\begin{matrix}H\\C_2H_5\end{matrix}\right)OC_2H_5 + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N = C_2H_5OH + \left.\begin{matrix}COPHC_2H_5\\H\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N.$$

II.

$$CONC_2H_5 + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}P = \left.\begin{matrix}CONHC_2H_5\\H\\C_2H_5\end{matrix}\right\}P.$$

Was den Aethylharnstoff selbst betrifft, so zeigt es sich auf's Neue, wie eng Körper, welche ein Wasserstoffatom durch ein einfaches Alkoholradical substituirt enthalten, an die Muttersubstanz sich anschliessen. Fast bei allen Reactionen verhält sich Aethylharnstoff analog dem gewöhnlichen Harnstoff, er bildet ebenso wie dieser mit Säuren Salze, ebenso auch Verbindungen mit Metalloxyden. Bei Einwirkung von Chlorkohlensäureäther entsteht ein Aethyl-Allophansäureäther, bei Einwirkung von Säurechloriden entstehen Aethylharnstoffe mit Säureradicalen, welche sich den entsprechenden Verbindungen des gewöhnlichen Harnstoffs eng anschliessen. Aethylharnstoff spaltet sich analog dem Harnstoff unter dem Einfluss oxydirender Agentien und bei Wasserzufuhr; er verhält sich von diesem nur darin verschieden, dass es nicht gelingt, einfache Condensationsproducte, dem Biurete entsprechend, aus ihm zu erzeugen; beim Erhitzen geht er direct in ein Gemisch von Cyanursäureäthern

über. Wie vom Aethylharnstoff selbst, liegt auch von fast allen seinen Verbindungen der Schmelzpunkt niedriger, und ist die Löslichkeit, namentlich auch in Aether, grösser, als von den entsprechenden Verbindungen des gewöhnlichen Harnstoffs; auch das specifische Gewicht ist durch die Substitution des Wasserstoffatoms durch das Alkoholradical etwas verkleinert worden.

Ebenso wie Aethylharnstoff werden sich jedenfalls auch Körper verhalten, welche ein dem Aethyl homologes anderes Radical substituirt enthalten.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, October 1879.

Thermochemische Untersuchungen;

von

Julius Thomsen.

XXX. Ueber die kohlensauren Salze.

In meiner Abhandlung VI (Pogg. Ann. **140**, 516) habe ich meine Versuche über die Lösungswärme der Kohlensäure, sowie über die Wärmetönung bei der Neutralisation derselben mittelst Natron näher beschrieben. Die vorliegende Abhandlung enthält nun eine Gruppe von Versuchen, welche dazu dienen, die Neutralisationswärme der Kohlensäure für andere Basen zu bestimmen, wonach dann die Bildungswärme der kohlensauren Salze berechnet werden kann.

Da die Neutralisationswärme des kohlensauren Natrons nach meinen citirten Versuchen bekannt ist, so genügt demnach eine Messung der Wärmetönung bei der Zersetzung eines in Wasser gelösten Salzes der fraglichen Basis mittelst einer Lösung von kohlensaurem Natron, um die Neutralisationswärme des resultirenden kohlensauren Salzes berechnen zu können.

Die Untersuchung umfasst die kohlensauren Salze von Baryt, Strontian, Kalk, Manganoxydul, Cadmiumoxyd, Bleioxyd und Silberoxyd, welche alle als wasserfreie Salze bei der genannten Reaction ausgeschieden werden. Sowohl die Lösung der Salze, als diejenige des kohlensauren Natrons enthielten für jedes Aequivalent Salz 400 Mol. Wasser, z. B. $BaCl_2 + 400\,H_2O$, $Ag_2N_2O_6 + 400\,H_2O$, $Na_2CO_3 + 400\,H_2O$. Wenn nun äquivalente Gewichte der beiden Flüssigkeiten vermischt werden, zeigen sich folgende Phänomene.

Die Zersetzung wird beim Fällen des kohlensauren Baryts fast augenblicklich vollständig, und die Wärmetönung tritt gleich mit ihrem wahren Werthe hervor, ohne sich nachher zu ändern. Der Niederschlag ist amorph, setzt sich nur äusserst langsam; nach dem Abfiltriren, Auswaschen und Trocknen des Niederschlages in kalter Stubenluft zeigt sich das Salz als wasserfrei; es verliert beim Erwärmen nur etwa ein Procent hygroskopischen Wassers.

Die Fällung des kohlensauren Strontians verläuft in abweichender Art. Der Niederschlag ist anfangs amorph; nach dem Verlaufe von 2—3 Minuten tritt aber eine zweite Wärmetönung hervor, und zwar eine Wärmeentwicklung, indem das Salz krystallinisch wird; dieses setzt sich sehr schnell aus der Flüssigkeit ab und zeigt sich nach Trennung von der Flüssigkeit, Auswaschen und Trocknen in kalter Stubenluft als wasserfrei; es enthält nämlich nur etwa ein Procent Wasser.

In ähnlicher Art verläuft die Fällung des kohlensauren Kalks, nur dass die Aenderung des ursprünglichen amorphen Niederschlages in krystallisirtes, rhomboëdrisches, wasserfreies Salz von einer Wärmeabsorption begleitet ist.

Die Salze des Cadmiums, Mangans, Bleies und Silbers werden amorph gefällt; die Fällung verläuft etwas langsam, und nach der ersten Reaction tritt eine kleine Wärmeentwicklung hervor, ohne dass die Salze krystallinisch werden. Die Salze sind ebenfalls wasserfrei, und die Fällung ist vollständig; nur beim Mangan bleibt eine Spur in der Lösung.

Dagegen werden Zink- und Magnesiumsalze nur sehr unvollständig niedergeschlagen, und das Kupfersalz bildet sich unter Entwicklung von Kohlensäure; ich habe deshalb meine Untersuchung auf die erstgenannten Salze beschränkt.

Die Untersuchung wurde in folgender Art durchgeführt. Von jeder der beiden 400 Mol. Wasser für jedes Aequivalent Salz enthaltenen Flüssigkeiten wurde $^1/_{16}$ Aequivalent (resp. Molekül) für jeden Versuch benutzt; die Wassermenge jeder Lösung betrug demnach 450 Grm. Der Versuch wurde mit dem Mischungscalorimeter angestellt, und zwar befand sich die Lösung des kohlensauren Natrons im oberen Behälter, diejenige des fraglichen Metallsalzes im unteren Behälter. Es bezeichnet in der folgenden Tafel:

t_a die Temperatur des oberen Behälters,
t_b die Temperatur des unteren Behälters,
t_c die Temperatur der gemischten Flüssigkeiten,
R die Wärmetönung auf ein Aequivalent Salz berechnet.

Da der Wasserwerth des Calorimeters 8 Grm. beträgt, so ist bei der Berechnung der Versuche die folgende Formel zu benutzen:

$$R = 16\,[450\,(t_c - t_a) + 458\,(t_c - t_b)].$$

No.	t_a	t_b	t_c	R
		($BaCl^2Aq$, Na^2CO^3Aq)		
1509	18,665	17,670	18,255	1342[c]
1510	18,625	17,905	18,355	1354
		($SrCl^2Aq$, Na^2CO^3Aq)		
1511	18,320	18,050	18,200	235
1512	18,300	18,200	18,265	224
		($CaCl^2Aq$, Na^2CO^3Aq)		
1513	18,385	18,665	18,380	— 2129
1514	17,885	18,610	18,110	— 2038
		($MnSO^4Aq$, Na^2CO^3Aq)		
1515	18,495	18,480	18,345	— 2062
1516	18,430	18,480	18,315	— 2037
		($CdSO^4Aq$, Na^2CO^3Aq)		
1517	18,400	18,435	18,440	+ 331
1518	18,400	18,465	18,460	+ 403

No.	t_a	t_b	t_c	R
		(PbN^2O^6Aq, Na^2CO^3Aq)		
1519	18,545	18,065	18,720	+ 6060
1520	17,870	18,000	18,360	+ 6166
		($Ag^2N^2O^6$, Na^2CO^3Aq)		
1521	17,640	18,265	18,680	10536
1522	18,360	18,625	19,210	10415

Die Wärmetönung bei der Zersetzung des kohlensauren Natrons auf nassem Wege mittelst

$BaCl_2$	beträgt	+ 1350^c
$SrCl_2$	„	+ 230
$CaCl_2$	„	— 2080
$MnSO_4$	„	— 2050
$CdSO_4$	„	+ 370
PbN^2O^6	„	+ 6110
$Ag^2N^2O^6$	„	+10480

Mittelst dieser Werthe kann man nun die Neutralisationswärme der Kohlensäure für die verschiedenen Basen berechnen, z. B.

$$1350^c = (BaOAq, CO^2) + (Na^2OAq, 2HClAq) - (BaOAq, 2HClAq) - (Na^2OAq, CO^2).$$

Nach meinen oben citirten Untersuchungen beträgt die Neutralisationswärme des kohlensauren Natrons:

$$(Na^2OAq, CO^2) = 26060^c,$$

wenn gasförmige Kohlensäure auf Natronlösung wirkt; für in Wasser gelöste Kohlensäure beträgt die Wärmetönung nur

$$(Na^2OAq, CO^2Aq) = 20180^c,$$

weil die Absorptionswärme der Kohlensäure,

$$(CO^2, Aq) = 5880^c,$$

sich alsdann nicht der Neutralisationswärme hinzuaddirt. Da die Neutralisationswärme der Basen für Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure nach meinen Untersuchungen bekannt ist (vergl. Pogg. Ann. **143**, 529), so sind alle Daten zur Berechnung des unbekannten Werthes ($BaOAq$, CO^2) bekannt. Die Berechnung giebt die folgenden Resultate:

Taf. 1. Reaction auf nassem Wege.		Taf. 2. Reaction auf trocknem Wege.	
B.	(B, CO^2Aq)	RO	(RO, CO^2)
Na^2OAq	20180^c	BaO	55580^c
BaOAq	21820	SrO	53230
SrOAq	20550	CaO	42490
CaOAq	18510	—	—
MnO^2H^2	13230	—	—
CdO^2H^2	12990	PbO	22580
PbO	16700	Ag^2O	20060
Ag^2O	14180	—	—

In der ersten Tafel reagirt, den Formeln entsprechend, eine wässrige Lösung von Kohlensäure auf in Wasser gelöste Alkalien und alkalische Erden, auf die Hydrate des Mangans und Cadmiums und auf die wasserfreien Oxyde des Bleies und Silbers. In der zweiten Tafel reagirt dagegen gasförmige Kohlensäure auf wasserfreie Oxyde.

Die Kohlensäure gehört zu den schwächsten Säuren; die Wärmetönung bei der Neutralisation derselben in wässriger Lösung mittelst Natronhydrat ist derjenigen der Borsäure, der salpetrigen und der unterchlorigen Säure gleich; sie ist kleiner als diejenige der Essigsäure, grösser als diejenige des Schwefelwasserstoffs in wässriger Lösung; die respective Wärmetönung ist 26310, 20180 und 15480^c, und im Einklang mit diesen Zahlen zersetzt die Essigsäure die kohlensauren Salze, während die Kohlensäure die Sulfhydrate zersetzt. Die unlöslichen kohlensauren Salze lösen sich bekanntlich in verdünnten Säuren; die Lösung ist gewöhnlich von einer Wärmeentwicklung begleitet, die grösser oder geringer wird, je nachdem die Kohlensäure als wässrige Lösung oder theilweise als gasförmige Säure resultirt; doch giebt es unter den schweren Metallen einige kohlensaure Salze, dessen latente Lösungswärme so gross ist, dass die Wärmetönung bei dem Auflösen derselben in verdünnter Säure negativ wird. Es ist z. B. die Wärmetönung beim Auflösen des kohlensauren Silberoxyds in verdünnter Salpetersäure — 3300 bis — 9180^c, je nachdem die Kohlensäure gelöst bleibt oder entwickelt wird.

Aus der Tafel 2, welche die Wärmetönung bei der Vereinigung der gasförmigen Kohlensäure mit den wasserfreien Oxyden enthält, geht demnach umgekehrt diejenige Wärmemenge hervor, welche bei der Zersetzung dieser Salze absorbirt wird; sie beträgt von 20060^c beim kohlensauren Silberoxyd bis 55580^c beim kohlensauren Baryt und steht im Einklang mit der ungleichen Beständigkeit dieser Salze in der Hitze. Von praktischer Bedeutung möchte der für die Zersetzung des kohlensauren Kalks gefundene Werth:

$$(CaO, CO^2) = 42490^c,$$

sein, indem er diejenige Wärmemenge angiebt, welche bei der Zersetzung des Kalksteins im Kalkofen verbraucht wird. Da der Formel $CaCO_3$ ein Gewicht von 100 entspricht, so wird 425^c diejenige Wärmemenge, welche bei der Zersetzung von einem Gewichtstheil kohlensauren Kalks in Kalk und Kohlensäure absorbirt wird.

Aus den in der Tafel 1 enthaltenen Werthen und den von mir früher publicirten Werthen der Oxydationswärme der Metalle kann man die Bildungswärme der kohlensauren Salze berechnen. Die folgende Tafel enthält nun die Wärmetönung bei der Bildung der wasserfreien kohlensauren Salze einerseits aus Metall, Sauerstoff und Kohlensäure, andrerseits aus Metall, Sauerstoff und Kohlenoxyd; die beiden Werthe sind selbstverständlich nur um die Grösse

$$(CO, O) = 66810^c$$

verschieden. Die Art der Berechnung geht aus dem folgenden Beispiele hervor:

$$(Na^2, O^2, CO) = (Na^2, O, Aq) + (CO, O, Aq) + (Na^2O\,Aq, CO^2Aq)$$
$$242490 = 155260 + 72690 + 20180$$
$$- (Na^2CO^3, Aq);$$
$$- 5640^c.$$

Taf. 3. Bildungswärme der kohlensauren Salze.

R	(R, O, CO^2)	(R, O^2, CO)
K^2	184130[c]	250940[c]
Na^2	175680	242490
Ba	185960	252770
Sr	184210	251020
Ca	173850	240660
Mn	113880	180690
Cd	84550	151360
Pb	72880	139690
Ag^2	25960	92770

Aus den in der letzten Spalte enthaltenen Zahlen kann man selbstverständlich leicht die Wärmetönung berechnen, welche der Bildung der kohlensauren Salze aus ihren Elementen entspricht; man hat nur den Werth (C, O) hinzuzufügen, um den Werth (R, C, O^3) zu erhalten. Da aber die Bildungswärme des Kohlenoxyds noch etwas unsicher ist, und da die der Bildung der kohlensauren Salze entsprechenden Werthe keine Anwendung finden, so lasse ich es bisweilen bei der Angabe (R, O^2, CO) beruhen. Diese Reaction entspricht der Bildung des Salzes aus seinen Radicalen: Metall, Sauerstoff und Säureradical, und die Werthe können demnach direct mit den entsprechenden (R, O^2, SO^3) und (R, O^2, N^2O^1) verglichen werden; denn die letzten geben ebenfalls die Wärmetönung bei der Bildung der schwefelsauren und salpetersauren Salze aus Metall, Sauerstoff und Säureradical, bezugsweise SO_2 und N_2O_4.

Die folgende Tafel enthält die Differenz zwischen der Wärmetönung bei der Bildung der schwefelsauren oder salpetersauren Salze und derjenigen der kohlensauren Salze, nach der oben besprochenen Formel.

R	$(R, O^2, SO^2) - (R, O^2, CO)$	$(R, O^2, CO) - (R, O^2, N^2O^4)$
K^2	22620°	7980°
Na^2	15020	15990
Ba	13720	23020
Sr	8800	27160
Ca	8310	33420
Pb	5440	30180
Ag^2	3430	31290
Cd	— 1150	—
Mn	— 1900	—

Die Wärmetönung der Reaction (R, O^2, CO) liegt demnach für die Mehrzahl der Metalle zwischen derjenigen der Reactionen (R, O^2, SO^2) und (R, O^2, N^2O^4), aber die Differenzen sind sehr verschieden. Zwischen den wasserfreien kohlensauren Salzen und salpetersauren Salzen steigt die Differenz der Bildungswärme vom Kalium zum Silber, und zwar von 7980 bis 31290°. Umgekehrt ist aber das Verhältniss zwischen den schwefelsauren und kohlensauren Salzen; denn hier nimmt die Differenz vom Kalium zum Silber ab, nämlich von 22620 bis 3430°, und für die Cadmium- und Mangansalze ist die Bildungswärme der kohlensauren Salze gar grösser, als diejenige der schwefelsauren. Vergleicht man aber die Bildungswärme der schwefelsauren und der salpetersauren Salze mit einander, dann zeigt sich annähernd dieselbe Differenz für Kalium-, Natrium-, Thallium- und Ammoniumsalze, durchschnittlich 30480°; ebenfalls fast gleiche Differenz für Lithium-, Silber-, Blei-, Barium- und Strontiumsalze, durchschnittlich 35770°; diese Gleichheit der Differenzen der Bildungswärme zweier Reihen von Salzen deutet auf eine ähnliche Constitution derselben, was wahrscheinlich auch bei den salpetersauren und schwefelsauren Salzen der Fall sein möchte; dagegen deuten die stark sich ändernden Differenzen zwischen der Bildungswärme der kohlensauren Salze und den entsprechenden schwefelsauren und salpetersauren darauf hin, dass die Constitution der ersteren von derjenigen der letzteren verschieden sein möchte.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Novbr. 1879.

Thermochemische Untersuchungen;

von

Julius Thomsen.

XXXI. Die wichtigsten numerischen Resultate der Untersuchung über die Affinitätsphänomene der Metalle.

Der Zweck der vorliegenden Abhandlung ist der, die wichtigsten der vielen numerischen Resultate, welche meine thermochemischen Untersuchungen über die Affinitätsphänomene der Metalle enthalten, und die jetzt in einer grösseren Anzahl von Abhandlungen zerstreut sind, in solcher Art zusammenzustellen, dass dadurch ein Ueberblick über die ganze Arbeit erreicht und die Benutzung der Resultate erleichtert wird. Am zweckmässigsten schien es mir, die Resultate in tabellarischer Form zu geben, und zwar in der Art, dass jede Tafel die numerischen Werthe entsprechender Reactionen enthalte. Da aber diese Tafeln nur die Endresultate enthalten können, nicht die directen Resultate der Versuche, so schien es mir angemessen, zugleich ein Verzeichniss über den Inhalt meiner wichtigsten Abhandlungen zu geben, um dadurch die Benutzung der Specialabhandlungen zu erleichtern, wenn eine nähere Kenntniss zur Art und Weise, wie das Endresultat erreicht worden ist, erforderlich sein möchte.

Von den 30 bis jetzt erschienenen Abschnitten meiner thermochemischen Untersuchungen befinden sich die 13 ersten in den Annalen der Physik und Chemie; ausserdem enthalten diese Annalen in den Bänden 88 bis 92 die vier älteren Abhandlungen aus den Jahren 1853 und 1854. Die übrigen Abhandlungen sind in diesem Journal enthalten.

Die Gegenstände dieser Abhandlungen sind folgende:

1. Abschnitt: Neutralisationsphänomene.

I. Untersuchungen über die Berthollet'sche Affinitätstheorie (Pogg. Ann. **138**, 65).

II. Chlor-, Brom-, Jod-, Fluor- und Cyanwasserstoffsäure (daselbst **138,** 497).

III. Schwefelsäure, Unterschwefelsäure, schweflige Säure, Selensäure und selenige Säure (das. **138,** 514).

IV. Borsäure, Kieselsäure, Titansäure, Zinnsäure, Chloroplatinwasserstoffsäure und Fluorsiliciumwasserstoffsäure (das. **139,** 193).

V. Salpetersäure, Ortho-, Para- und Metaphosphorsäure, phosphorige Säure, unterphosphorige Säure, Arsensäure (das. **140,** 88).

VI. Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure und Citronensäure (das. **140,** 497).

VII. Chromsäure, Kohlensäure und Schwefelwasserstoffsäure (das. **140,** 513).

VIII. Zusammenstellung der Resultate bezüglich der Neutralisation und Basicität der Säuren (das. **140,** 531).

Supplement: Neutralisationsphänomene der arsenigen Säure (Ber. Berl. chem. Ges. **7,** 935).

Neutralisationsphänomene der Ueberjodsäure (das. **6,** 2).

IX. Untersuchungen über die specifische Wärme der wässrigen Lösungen (Pogg. Ann. **142,** 337).

X. Untersuchungen über die Neutralisationswärme der Basen (das. **149,** 354—396 und 497—534).

A. Lithion, Natron, Kali, Thalliumoxydul, Baryt, Strontian, Kalk und Ammoniak, S. 356.

B. Magnesia, Mangan-, Nickel-, Kobalt- und Eisenoxydul, Cadmium-, Zink- und Kupferoxyd, S. 377.

C. Beryllerde, Thonerde und Eisenoxyd, S. 497.

D. Bleioxyd, Quecksilberoxyd, Silberoxyd, Goldoxyd, S. 508 (vergl. dies. Journ. [2] **13,** 352).

E. Einige organische Basen.

F. Schematische Zusammenstellung der Resultate bezüglich der Neutralisationswärme, S. 523).

Supplement: Die Neutralisationswärme des Cerium-, Lanthan-, Didym-, Erbium- und Yttriumoxyds (Ber. Berl. chem. Ges. **7,** 31).

Ueber die Neutralisation (dies. Journ. [2] **13**, 241):

a. die Neutralisationswärme der Säuren;
b. diejenige der löslichen anorganischen Basen;
c. Tetramethylammoniumhydrat, Triäthylsulfinhydrat und Platodiaminhydrat;
d. Ammoniak und die fetten Amine;
e. die aromatischen Amine, Anilin und Toluidin;
f. die sauerstoffhaltigen Basen: Hydroxylamin, Triäthylstibinoxyd, Methylchininhydrat u. Harnstoff;
g. die wahre Neutralisationswärme;
h. Lösungswärme einiger schwer löslichen Salze.

2. Abschnitt: Affinitätsphänomene zwischen den Metalloiden.

XI. Die Affinität des Wasserstoffs zum Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff und Kohlenstoff:

a. Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure (Pogg. Ann. **148**, 177);
b. Wasser, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Aethylen und Acetylen (das. S. 368).

XII. Oxydations- und Reductionsphänomene (das. **150**, 31).

XIII. Fortsetzung (das. **151**, 194): Unterchlorige Säure, Jodsäure, Zinnchlorüre, Wasserstoffoxyd, übermangansaures Kali, Eisenchlorür, Chlor und schweflige Säure;

XIV. Die Affinität des Sauerstoffs für Chlor, Brom und Jod (dies. Journ. [2] **11**, 133): Unterchlorige Säure, Chlorsäure, Bromsäure, Jodsäure und Ueberjodsäure.

XV. Die Affinität des Sauerstoffs für Phosphor und Arsen (das. **11**, 152): Phosphorsäure, phosphorige Säure, unterphosphorige Säure, Arsensäure, arsenige Säure.

3. Abschnitt: Affinitätsphänomene zwischen den Metallen und den Metalloiden (Sauerstoff, Chlor, Brom und Jod).

XVI. Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium und Aluminium (dies. Journ. [2] **11**, 233.

XVII. Quecksilber (das. **11**, 261).
XVIII. Mangan, Zink, Cadmium und Eisen (das. **11**, 402).
XIX. Blei und Thallium (das. **12**, 85).
XX. Kupfer und Silber (das. **12**, 271).
XXI. Gold (das. **13**, 337).
XXII. Nickel und Kobalt (das. **14**, 413).
XXIII. Zinn (das. **14**, 429).
XXIV. Platin und Palladium (das. **15**, 435).
XXV. Magnesium, Calcium, Strontium und Barium (das. **16**, 97) und Aenderung der Affinität und Wärmetönung mit dem Atomgewicht der Metalle.

4. Abschnitt: Lösungswärme und Hydratbildung.

XXVI. Lösungswärme der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen (das. **16**, 323).
XXVII. Lösungswärme der Salze und theoretische Betrachtungen über dieselbe (das. **17**, 165).
XXVIII. Die Constitution der wasserhaltigen Salze (das. **18**, 1).

XXIX. Bildungswärme der Schwefelmetalle u. s. w. (das. **19**, 1).
XXX. Bildungswärme der kohlensauren Salze (s. vor. Abhandl.).

Aus diesen Abhandlungen habe ich nun die wichtigsten numerischen Werthe zusammengestellt, die auf die Affinitätsphänomene der Metalle Anwendung finden, und zwar enthält:

Tafel 1 die Bildungswärme und Lösungswärme der wasserfreien und wasserhaltigen Chlorverbindungen;
„ 2 die Bildungswärme und Lösungswärme der wasserfreien und wasserhaltigen Bromverbindungen;
„ 3 die Bildungswärme und Lösungswärme der wasserfreien und wasserhaltigen Jodverbindungen;
„ 4 die Bildungswärme verschiedener Metallhaloidwasserstoffsäuren;
„ 5 die Bildungswärme der Oxyde und deren Hydrate;

Tafel 6 die Bildungswärme der Schwefelmetalle und der Sulfhydrate;

„ 7 die Neutralisationswärme der Basen für Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und Essigsäure;

„ 8 die Wärmetönung bei der Reaction von gasförmigen Wasserstoffsäuren auf wasserfreie Oxyde;

„ 9 die Wärmetönung bei der Bildung der Sulfate nach der Formel ($R, O^2, SO^2, n H^2O$) und Lösungswärme derselben;

„ 10 Wärmetönung bei der Bildung der wasserfreien Nitrate aus ihren Elementen;

„ 11 Wärmetönung bei der Bildung der Nitrate nach der Formel ($R, O^2, N^2O^4, n H^2O$) und Lösungswärme derselben;

„ 12 Wärmetönung bei der Bildung der Sulfate und Nitrate in wässriger Lösung nach der Formel ($R, O, Q Aq$);

„ 13 Bildungs- und Lösungswärme der Dithionate;

„ 14 Bildungswärme der Carbonate;

„ 15 Bildungs- und Lösungswärme einiger Doppelsalze;

„ 16 Wärmetönung bei der Zersetzung von Metallsalzen durch Schwefelwasserstoff;

„ 17 Energie verschiedener galvanischer Combinationen.

Bei der Benutzung der Tafeln ist es oft wünschenswerth, einige Fundamentalwerthe, nämlich die Bildungswärme des Wassers und der wichtigsten Säuren bei der Hand zu haben, und ich gebe deshalb hier die entsprechenden Werthe, so wie sie aus meinen citirten Untersuchungen resultiren, nämlich:

Bildungswärme der wasserfreien Säure.		Bildungswärme der Säuren in wässriger Lösung.	
Reaction.	Wärmetönung.	Reaction.	Wärmetönung.
(H^2, O)	68360^c	(Cl^2, H^2, Aq)	78640^c
(H^2, Cl^2)	44000	(Br^2, H^2, Aq)	56760
(H^2, Br^2)	16880	(J^2, H^2, Aq)	26340
(H^2, J^2)	— 12080	(S, H^2, Aq)	9260
(H^2, S)	+ 4510	(SO^2, O, Aq)	71330
(N^2O^4, O^2, H^2)	+ 87030	(N^2O^3, O^2, Aq)	72940
(SO^3, O^2, H^2)	+ 121840	(CO, O, Aq)	72690

Den einzelnen Tafeln habe ich die nöthigen Erklärungen und einige erläuternde Beispiele beigefügt. Alle Werthe gelten für eine Temperatur von etwa 18° und für den normalen Zustand der Körper bei dieser Temperatur.

Tafel 1.

Bildungswärme der **Chlorverbindungen**, Lösungswärme derselben und Bildungswärme der Verbindungen in wässriger Lösung.

Reaction.	Bildungswärme der Verbindung.	Lösungswärme der Verbindung.	Bildungswärme in wässriger Lösung.
(K^2, Cl^2)	211220°	— 8880°	202340°
(Na^2, Cl^2)	195380	— 2360	193020
(Li^2, Cl^2)	187620	+ 16880	204500
(Ba, Cl^2)	194250	+ 2070	196320
(Ba, Cl^2, $2H^2O$)	201250	— 4930	
(Sr, Cl^2)	184550	+ 11140	195690
(Sr, Cl^2, $6H^2O$)	203190	— 7500	
(Ca, Cl^2)	170230	+ 17410	187640
(Ca, Cl^2, $6H^2O$)	191980	— 4340	
(Mg, Cl^2)	151010	+ 35920	186930
(Mg, Cl^2, $6H^2O$)	183980	+ 2950	
(Al^2, Cl^6)	321870	+153690	475560
(Mn, Cl^2)	111990	+ 16010	128000
(Mn, Cl^2, $4H^2O$)	126460	+ 1540	
(Zn, Cl^2)	97210	+ 15630	112840
(Cd, Cl^2)	93240	+ 3010	96250
(Cd, Cl^2, $2H^2O$)	95490	+ 760	
(Fe, Cl^2)	82050	+ 17900	99950
(Fe, Cl^2, $4H^2O$)	97200	+ 2750	
(Fe^2, Cl^6)	192060	+ 63360	255420
(Co, Cl^2)	76480	+ 18340	94820
(Co, Cl^2, $6H^2O$)	97670	— 2850	
(Ni, Cl^2)	74530	+ 19170	93700
(Ni, Cl^2, $6H^2O$)	94860	— 1160	

Reaction.	Bildungswärme der Verbindung.	Lösungswärme der Verbindung.	Bildungswärme in wässriger Lösung.
(Cu^2, Cl^2)	65760^c	—	—
(Cu, Cl^2)	51630	+ 11080^c	62710^c
(Cu, Cl^2, $2H^2O$)	58500	+ 4210	
(Pb, Cl^2)	82770	— 6800	75970
(Hg^2, Cl^2)	82550	—	—
(Hg, Cl^2)	63160	— 3300	59860
(Hg, Cl^2, 2KCl, H^2O)	69290	— 16390	52900
(Tl^2, Cl^2)	97160	— 20200	76960
(Ag^2, Cl^2)	58760	—	—
(Au^2, Cl^2)	11620	—	—
(Au, Cl^3)	22810	+ 4450	27260
(Au, Cl^3, $2H^2O$)	28950	— 1690	
(Au, Cl^4, H, $4H^2O$)	76940	— 5830	71110
(Sn, Cl^2)	80790	+ 350	81140
(Sn, Cl^2, $2H^2O$)	86510	— 5370	
(Sn, Cl^2, 2KCl, H^2O)	85680	— 13420	72260
(Sn, Cl^4)	127240	+ 29920	157160
(Sn, Cl^4, 2KCl)	151400	— 3380	148020
(Pd, Cl^2, 2KCl)	52670	— 13630	39040
(Pd, Cl^4, 2KCl)	79060	— 15000	64060
(Pt, Cl^2, 2KCl)	45170	— 12220	32950
(Pt, Cl^2, 2AmCl)	42550	— 8480	34070
(Pt, Cl^4, 2KCl)	89500	— 13760	75740
(Pt, Cl^4, 2NaCl)	73720	+ 8540	82260
(Pt, Cl^4, 2NaCl, $6H^2O$)	92890	— 10630	
(NH^3, H, Cl)	63910	— 3880	60030

Die erste Spalte enthält die Zusammensetzung, d. h. die chemische Formel des zu bildenden Körpers, zugleich aber zeigt die Reactionsformel diejenigen näheren Bestandtheile, aus welchen der Körper gebildet werden muss, um die in der zweiten Spalte enthaltene Wärmetönung hervorzubringen. Die Formel (Au, Cl^3) bedeutet die Bildung von $AuCl^3$ aus den Elementen, und die diesem Process ent-

sprechende Wärmetönung beträgt 22810 Wärmeeinheiten; die dritte Spalte enthält die Lösungswärme der Verbindung, und $AuCl^3$ löst sich demnach in Wasser mit einer Wärmeentwicklung von 4450°. Die Formel $(Au, Cl^3, 2H^2O)$ bedeutet die Wärmetönung bei der Bildung des wasserhaltigen Goldchlorids, indem es aus Gold, Chlor und Wasser (nicht Wasserstoff und Sauerstoff) gebildet wird; die Wärmetönung beträgt 28950°. Die Lösungswärme dieser Verbindung ist negativ, nämlich — 1690°. Aus diesen Werthen resultirt die Wärmetönung bei der Vereinigung von $AuCl^3$ mit $2H^2O$, d. h. $(AuCl^3, 2H^2O)$; sie beträgt nämlich:

$$28950 - 22810 = 4450 + 1690 = 6140°.$$

Sie ist in der Tafel nicht enthalten, lässt sich aber für jeden besonderen Fall leicht berechnen (vergl. Abh. XXVIII). Die vierte Spalte enthält die Wärmetönung bei der Bildung von $AuCl^3Aq$, d. h. von einer wässrigen Lösung von Goldchlorid aus Gold, Chlor und einer grösseren Wassermenge, gewöhnlich 400 bis 800 Moleküle; die genaue Angabe der Wassermenge der Lösung findet man in der Specialuntersuchung am Orte, wo die entsprechenden Versuche beschrieben sind; sie beträgt hier 600 und 900 Moleküle (vergl. dies. Journ. [2] **16**, 329).

Die Bildungswärme der gasförmigen Chlorwasserstoffsäure ist $(Cl^2, H^2) = 44000°$; alle Metalle, mit Ausnahme von Gold und Platin, geben für dieselbe Chlormenge eine grössere Wärmemenge als der Wasserstoff; deshalb zersetzt auch die Mehrzahl der Metalle die gasförmige Chlorwasserstoffsäure; die Ursache, weshalb Quecksilber und Silber erst bei hoher Temperatur diese Reaction zeigen, möchte noch nicht genau erkannt sein. Die Bildungswärme der Chlorwasserstoffsäure in wässriger Lösung ist dagegen bedeutend grösser, nämlich $(Cl^2, H^2, Aq) = 78640°$.

Für die Mehrzahl der Metalle sind die in der vierten Spalte enthaltenen Zahlen grösser als 78640, und deshalb wird eine Lösung dieser Metalle in verdünnter Chlorwasserstoffsäure mit Entwicklung von Wasserstoff stattfinden können. Für Kupfer, Blei, Quecksilber, Thallium, Silber, Gold und Platinchlorid sind die Zahlen geringer, und diese Metalle

zersetzen nicht die stark verdünnte Chlorwasserstoffsäure; dagegen wird eine mehr concentrirte Säure auch von Kupfer, Blei und Thallium zersetzt, weil die Zersetzung der mehr concentrirten Säure einen geringeren Kraftaufwand, als 78640^c, erfordert und von den Zahlen der vierten Spalte überschritten wird; da die Differenz aber nur klein ist, so schreitet die Zersetzung nur langsam fort.

Tafel 2.

Bildungswärme der Bromverbindungen, Lösungswärme derselben und Bildungswärme der Verbindungen in wässriger Lösung.

	Bildungswärme der Verbindung.	Lösungswärme der Verbindung.	Bildungswärme in wässriger Lösung.
(K^2, Br^2)	190620^c	— 10160^c	180460^c
(Na^2, Br^2)	171540	— 380	171160
$(Na^2, Br^2, 4H^2O)$	180580	— 9420	
(Li^2, Br^2)	—	—	182620
(Ba, Br^2)	169460	+ 4980	174440
$(Ba, Br^2, 2H^2O)$	178570	— 4130	
(Sr, Br^2)	157700	+ 16110	173810
$(Sr, Br^2, 6H^2O)$	181010	— 7200	
(Ca, Br^2)	141250	+ 24510	165760
$(Ca, Br^2, 6H^2O)$	166850	— 1090	
(Mg, Br^2)	—	—	165050
(Al^2, Br^6)	239320	+170600 [1])	409920
(Mn, Br^2)	—	—	106120
(Zn, Br^2)	75930	+ 15030	90960
(Cd, Br^2)	73930	+ 440	74370
$(Cd, Br^2, 4H^2O)$	81660	— 7290	
(Fe, Br^2)	—	—	78070
(Co, Br^2)	—	—	72940

[1]) Dieser Werth ist aus Hrn. Berthelot's Resultaten entlehnt.

	Bildungswärme der Verbindung.	Lösungswärme der Verbindung.	Bildungswärme in wässriger Lösung.
(Ni, Br^2)	—	—	71820^c
(Cu^2, Br^2)	49970^c	—	—
(Cu, Br^2)	32580	+ 8250^c	40830
(Pb, Br^2)	64450	— 10040	54410
(Hg^2, Br^2)	68290	—	—
(Hg, Br^2)	50550	—	—
(Hg, Br^2, 2KBr)	51780	— 9750	42030
(Tl^2, Br^2)	82590	—	—
(Tl^2, Br^6)	—	—	112350
(Ag^2, Br^2)	45400	—	—
(Au^2, Br^2)	— 160	—	—
(Au, Br^3)	+8845	— 3760	5085
(Au, Br^4, H, 5H^2O)	52560	— 11400	41160
(Pt, Br^2, 2KBr)	32310	— 10630	21680
(Pt, Br^4, 2KBr)	59260	— 12260	47000
(Pt, Br^4, 2NaBr)	46790	+ 9990	56780
(Pt, Br^4, 2NaBr, 6H^2O)	65330	— 8550	
(NH^3, H, Br)	53470	— 4380	49090
(H, Br)	8440	+ 19940	28380

Die der Tafel 1 beigefügten Erklärungen bezüglich der Bedeutung und Benutzung dieser Zahlen sind auch für diese Tafel anwendbar. Die Werthe beziehen sich alle auf flüssiges Brom; wünscht man Werthe für die Reaction von Bromwasser auf die Metalle, dann sind dieselben um 1020^c pro Molekül Brom kleiner als diejenigen der Tafel, indem (Br^2, Aq) = 1020^c ist. Das Verhalten der Bromwasserstoffsäure gegen die Metalle ist ähnlich demjenigen der Chlorwasserstoffsäure.

Tafel 3.

Bildungswärme der Jodverbindungen, Lösungswärme derselben und Bildungswärme der Verbindungen in wässriger Lösung.

	Bildungswärme der Verbindung.	Lösungswärme der Verbindung.	Bildungswärme in wässriger Lösung.
(K^2, J^2)	160260^c	— 10220^c	150040^c
(Na^2, J^2)	138160	+ 2440	140600
$(Na^2, J^2, 4H^2O)$	148620	— 8020	
(Li^2, J^2)	—	—	152200
$(Ba, J^2, 7H^2O)$	150870	— 6850	144020
(Sr, J^2)	—	—	143390
(Ca, J^2)	—	—	135340
(Al^2, J^6)	140660	+178000 [1])	318660
(Mg, J^2)	—	—	134630
(Mn, J^2)	—	—	75700
(Zn, J^2)	49230	+ 11310	60540
(Cd, J^2)	44910	— 960	43950
(Fe, J^2)	—	—	47650
(Co, J^2)	—	—	42520
(Ni, J^2)	—	—	41400
(Cu^2, J^2)	32520	—	—
(Pb, J^2)	39670	—	—
(Hg^2, J^2)	48440	—	—
(Hg, J^2)	34310	—	—
$(Hg, J^2, 2KJ)$	37350	— 9810	27540
(Tl^2, J^2)	60360	—	—
(Ag^2, J^2)	27600	—	—
(Au^2, J^2)	—11040	—	—
(Pd, J^2, H^2O)	+18180	—	—
(NH^3, H, J)	37420	— 3550	33870
(H, J)	— 6040	+ 19210	13170

Vergleiche die Erklärungen zur Tafel 1. Sämmtliche Werthe beziehen sich auf krystallisirtes Jod.

[1]) Dieser Werth ist von Hrn. Berthelot gemessen.

Tafel 4.

Wärmetönung bei der Bildung der Metallhaloidwasserstoffsäuren.

Reaction.	Wärmetönung.
(Hg, Cl^2, 2 HClAq)	61780^c
(Hg, Br^2, 2 HBrAq)	52190
(Hg, J^2, 2 HJAq)	37760
(Sn, Cl^2, 2 HClAq)	81000
(Sn, Cl^4, 2 HClAq)	157000
(Pd, Cl^2, 2 HClAq)	47920
(Pd, Cl^4, 2 HClAq)	72940
(Pt, Cl^2, 2 HClAq)	41830
(Pt, Br^2, 2 HBrAq)	31840
(Pt, Cl^4, 2 HClAq)	84620
(Pt, Br^4, 2 HBrAq)	57160
(Au, Cl^3, HClAq)	31795
(Au, Br^3, HBrAq)	12785

Diese Tafel enthält die Bildungswärme der Wasserstoffsäuren RCl^4H, RCl^4H^2, RCl^6H^2 u. s. w., und zwar entspricht die beigefügte Wärmetönung der Bildung der Säure aus Metall, Chlor, Brom oder Jod und einer wässrigen Lösung der entsprechenden Chlor- oder Bromwasserstoffsäure. Wird z. B. Quecksilber in Bromwasserstoffsäure unter Zusatz von Brom gelöst, dann bildet sie eine wässrige Lösung von $HgBr^4H^2$ unter einer Wärmeentwicklung von 52190^c. Dieselbe Lösung bildet sich selbstverständlich beim Auflösen von Quecksilberbromid in Bromwasserstoffsäure; die Wärmetönung ist aber dann eine andere, nämlich um die Bildungswärme des Quecksilberbromids geringer, denn es ist:

$$(Hg, Br^2, 2\,HBrAq) = (Hg, Br^2) + (HgBr^2, 2\,HBrAq).$$

Da die Grösse (Hg, Br^2) nach der Tafel 2 bekannt ist,

nämlich 50550^c beträgt, so wird die Wärmetönung beim Auflösen des Bromids in Bromwasserstoffsäure 1640^c. In derselben Weise findet man:

$$(HgCl^2, 2HClAq) = -1380^c$$
$$(HgBr^2, 2HBrAq) = +1640$$
$$(HgJ^2, 2HJAq) = +3450$$
$$(AuCl^3, HClAq) = +8980$$
$$(AuBr^3, HBrAq) = +3940.$$

In ähnlicher Weise berechnet man auch die Wärmetönung bei der Einwirkung wässriger Lösungen der beiden Körper, indem z. B.:

$$(Au, Cl^3, HClAq) = (Au, Cl^3, Aq) + (AuCl^3Aq, HClAq)$$

ist. Da die zweite Grösse nach der Tafel 1 bekannt ist und 27260^c beträgt, so wird

$$(AuCl^3Aq, HClAq) = 4535^c \text{ u. s. w.}$$

Alle hier besprochenen Säuren besitzen eine Neutralisationswärme, die derjenigen der Chlor-, resp. Brom- und Jodwasserstoffsäure gleich ist, d. h. für 2 Mol. Natronhydrat 27400^c. Daraus folgt, wie ich es in den Specialabhandlungen (dies. Journ. [2] **15**, 437) entwickelt habe, dass die Wärmetönung bei der Bildung der löslichen Salze dieser Säuren derjenigen der Bildung der Säure selbst gleich ist, wenn das Salz in ähnlicher Weise wie die Säure gebildet wird; es ist z. B.:

$$(Pt, Cl^2, 2HClAq) = (Pt, Cl^2, 2NaClAq) = (Pt, Cl^2, MgCl^2Aq)$$
u. s. w.

Der Satz gilt für die Salze der Alkalien, der alkalischen Erden und der Basen der Magnesiareihe. Es folgt demnach auch, dass z. B. Platinchlorür sich mit gleich grosser Wärmetönung in Lösungen von Chlorwasserstoffsäure, Chlorkalium, Chlormagnesium oder anderer Chlormetalle löst.

Tafel 5.

Bildungswärme der **Oxyde** und deren Hydrate.

Reaction.	Wärmetönung.	Reaction.	Wärmetönung.
(K^2, O, Aq)	164560^c	(K, O, H, Aq)	116460^c
(Na^2, O, Aq)	155260	(Na, O, H, Aq)	111810
(Li^2, O, Aq)	166520	(Li, O, H, Aq)	117440
(Tl^2, O, Aq)	39160	(Tl, O, H, Aq)	53760
(Ba, O, Aq)	158260	(Ba, O^2, H^2, Aq)	226620
(Sr, O, Aq)	157780	(Sr, O^2, H^2, Aq)	226140
(Ca, O, Aq)	149460	(Ca, O^2, H^2, Aq)	217820
(K^2, O, H^2O)	139640	(Tl^2, O)	42240
(Na^2, O, H^2O)	135700	(Hg^2, O)	42200
(Tl^2, O, H^2O)	45470	(Cu^2, O)	40810
(Ba, O, H^2O)	148000	(Ag^2, O)	5900
(Sr, O, H^2O)	148140	(Ba, O)	130380
(Ca, O, H^2O)	146460	(Sr, O)	130980
(Mg, O, H^2O)	148960	(Ca, O)	131360
(Mn, O, H^2O)	94770	(Pb, O)	50300
(Zn, O, H^2O)	82680	(Cu, O)	37160
(Sn, O, H^2O)	68090	(Hg, O)	30660
(Fe, O, H^2O)	68280		
(Cd, O, H^2O)	65680	(Al^2, O^3, y H^2O)	388800
(Co, O, H^2O)	63400	(Fe^2, O^3, y H^2O)	191130
(Ni, O, H^2O)	60840	(Co^2, O^3, y H^2O)	149300
(Cu, O, H^2O)	37520	(Ni^2, O^3, y H^2O)	120380
(Pd, O, H^2O)	22710	(Tl^2, O^3, y H^2O)	86010
		(Au^2, O^3, y H^2O)	—13190
(Sn, O^2, H^2O)	133490		
(Mn, O^2, H^2O)	116280	(As^2, O^3)	154590
(Pd, O^2, H^2O)	30430	(As^2, O^5)	219380
(P, O^4, H^3) kryst.	302600	(P^2, O^5, Aq)	405500
(P, O^3, H^3) kryst.	227700	(P^2, O^3, Aq)	250060
(P, O^2, H^3) kryst.	139970	(P^2, O, Aq)	74520
(As, O^4, H^3) kryst.	215630	(As^2, O^5, Aq)	225380
		(As^2, O^3, Aq)	147030

Bei der Berechnung der Bildungswärme der Hydrate und Anhydride der Alkalien und der alkalischen Erden habe ich die von Hrn. Berthelot angegebene Lösungswärme derselben benutzt.

Vergleicht man diese Zahlen mit der Bildungswärme des Wassers $(H^2, O) = 68360^c$ oder des Wasserdampfes bei $100^0 = 58070^c$, so erhält man bei einer Mehrzahl von Beispielen eine Erklärung über das Verhalten der Metalle gegen diesen Körper.

Tafel 6.

Bildungswärme der **Schwefelmetalle.**

Reaction.	Wärmetönung.	Reaction.	Wärmetönung.
(K^2, S, Aq)	113260^c	(K, S, H, Aq)	65100^c
(Na^2, S, Aq)	103960	(Na, S, H, Aq)	60450
(Li^2, S, Aq)	115220	(Li, S, H, Aq)	66080
(Ba, S, Aq)	107130	(Ba, S^2, H^2, Aq)	124160
(Sr, S, Aq)	106650	(Sr, S^2, H^2, Aq)	123680
(Ca, S, Aq)	98330	(Ca, S^2, H^2, Aq)	115360
(H^2, S, Aq)	9260	(Mg, S^2, H^2, Aq)	114800
		(NH^3, S, H^2, Aq)	23890
$(Mn, S, y\,H^2O)$	46370	(Tl^2, S)	21630
$(Zn, S, y\,H^2O)$	41550	(Pb, S)	20400
$(Cd, S, y\,H^2O)$	33950	(Cu^2, S)	20240
$(Fe, S, y\,H^2O)$	23750	(Hg, S)	16860
$(Co, S, y\,H^2O)$	21710	(Ag^2, S)	5310
$(Ni, S, y\,H^2O)$	19370	(H^2, S)	4510

Aus diesen Werthen berechnet man leicht die Wärmetönung bei der Reaction von Schwefelwasserstoff auf Oxyde (vergl. Tafel 8) oder diejenige der Fällung der Schwefelmetalle auf nassem Wege (vergl. Tafel 17). Die geringe Bildungswärme des Schwefelwasserstoffs (4510^c) zeigt, dass die Metalle, selbst Silber, den Schwefelwasserstoff unter geeigneten Umständen zersetzen.

Tafel 7.

Neutralisationswärme der Basen.

R	Schwefelsäure. (R, SO^2Aq)	Chlorwasserstoffsäure. (R, $2HClAq$)	Salpetersäure. (R, N^2O^6Aq)	Essigsäure. (R, $2C^2H^4O^2Aq$)
$2KOHAq$	31290[c]	27500[c]	27540[c]	26430[c]
$2NaOHAq$	31380	27490	27360	26370
$2LiOHAq$	31290	27700	—	—
$2TlOHAq$	31130	27520 [2])	27380	—
$2NAe^4OHAq$	31010	27500	—	—
$2SAe^3OHAq$	30700	27440	—	—
$PtN^4H^{12}O^2H^2Aq$	30840	27290	—	—
BaO^2H^2Aq	36900 [1])	27780	28260	26900
SrO^2H^2Aq	30710	27630	—	—
CaO^2H^2Aq	31140	27900	—	—
MgO^2H^2	31220	27690	27520	26400
$2NH^3Aq$	28150	24540	24640	23500
$2NAe^3Aq$	28340	25040	—	—
MnO^2H^2	26480	22950	—	—
NiO^2H^2	26110	22580	—	—
CoO^2H^2	24670	21140	—	—
FeO^2H^2	24920	21390	—	—
CdO^2H^2	23820	20290	20320	—
ZnO^2H^2	23410	19880	19830	18030
CuO^2H^2	18440	14910	14890	12820
CuO	18800	15270	15250	13180
PbO	23500 [1])	15390 [2])	17770	15460
HgO	—	18920	6660	—
Hg^2O	—	—	5790	—
Ag^2O	14490	—	10880	—

[1]) Der als Neutralisationswärme für Baryt und Bleioxyd angegebene Werth enthält zugleich die Präcipitationswärme, weil das Sulfat unlöslich ist.

[2]) Die Zahlen bezeichnen die wahre Neutralisationswärme; das gebildete Chlorid bleibt demnach in der Lösung.

R	Schwefelsäure. (R, 3 SO^3 Aq)	Chlorwasserstoffsäure. (R, 6 HCl Aq)
$La^2O^3 . y H^2O$	3.27470^c	3.25020^c
$Ce^2O^3 . y H^2O$	3.26030	3.24160
$Di^2O^3 . y H^2O$	3.25720	3.23980
$Yt^2O^3 . y H^2O$	3.25070	3.23570
$Al^2O^3 . y H^2O$	3.20990	3.18640
$Be^2O^3 . y H^2O$	3.16100	3.13640
$Cr^2O^3 . y H^2O$	3.16440	3.13730
$Fe^2O^3 . y H^2O$	3.11250	3.11150
$Au^2O^3 . y H^2O$	—	3.12290

Bezüglich der Resultate meiner Untersuchungen über die Neutralisationsphänomene anderer Säuren vergleiche die Specialabhandlungen. Die hier angeführten Werthe beziehen sich selbstverständlich auf die Neutralisation in sehr verdünnten Lösungen, 800 Moleküle Wasser für ein Molekül Salz (Na^2SO^4, $Ag^2N^2O^6$ u. s. w.); wenn dagegen die Säure weniger verdünnt ist, wird die Neutralisationswärme etwa um diejenige Wärmemenge grösser, welche die Säure bei seiner Verdünnung mit der fehlenden Wassermenge entwickeln würde.

Aus den Zahlen der Tafel berechnet man leicht die Wärmetönung bei den einfachen oder doppelten Zersetzungen auf nassem Wege. Wird z. B. eine Lösung eines Sulfates mittelst Kalilösung zersetzt, so wird die Wärmetönung die Differenz zwischen der Neutralisationswärme der Kalilösung und derjenigen der Basis des Sulfats. Wird eine Lösung von Chlorbarium mittelst der Lösung eines Sulfates zersetzt, so wird die Wärmetönung die Differenz zweier Differenzen, nämlich einerseits die Differenz der Neutralisationswärme der Barytlösung für Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure, andererseits die Differenz der Neutralisationswärme der fraglichen Basis auf die beiden Säuren bezogen; für alle Sulfate der Magnesiareihe wird die Wärmetönung der doppelten Zersetzung mittelst Chlorbarium 5590^c.

Tafel 8.

Wärmetönung bei der Reaction gasförmiger **Wasserstoffsäuren** auf wasserfreie Oxyde.

Oxyd.	H^2Cl^2	H^2Br^2	H^2J^2	H^2S
Tl^2O	79280^c	91820^c	98560^c	43240^c
Ag^2O	77220	90980	102140	63260
Hg^2O	64710	77570	86680	—
Cu^2O	49300	60640	72150	43280
HgO	56860	71370	84090	50050
PbO	56830	65630	69810	33950
CuO	38830	46900	—	36420?

Das Resultat der Reaction ist in allen Fällen wasserfreies Chlor-, Brom-. Jod- oder Schwefelmetall und Wasser. Die Wärmetönung ist aus vier Gliedern zusammengesetzt, von welchen zwei die Wärmetönung der sich bildenden Körper und zwei andere diejenige der zu zersetzenden enthält; z. B.:

$$79280^c = (Tl^2, Cl^2) + (H^2, O) - (Tl^2, O) - (Cl^2, H^2).$$

In allen Beispielen giebt die Jodwasserstoffsäure eine grössere Wärmeentwicklung als die Bromwasserstoffsäure, und diese eine grössere als die Chlorwasserstoffsäure. Es wiederholt sich dasselbe Phänomen bei der Bildung aller schwer löslichen Haloidverbindungen, auch wenn die Bildung auf nassem Wege geschieht. Wird beispielsweise die Bildung der Haloidverbindungen dadurch bewirkt, dass eine wässrige Lösung eines salpetersauren Salzes mittelst einer Lösung von Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure niedergeschlagen wird, dann ist die Wärmetönung bei vollständiger Präcipitation der Haloidverbindung diejenige, welche in der folgenden Tafel enthalten ist.

	H^2Cl^2Aq	H^2Br^2Aq	H^2J^2Aq
$Tl^2N^2O^6Aq$	20340^c	27640^c	35840^c
$Ag^2N^2O^6Aq$	31700	40220	52840
$Hg^2N^2O^6Aq$	24280	31900	42470
HgN^2O^6Aq	15560	24830	39010
PbN^2O^6Aq	4420	7980	13620

Da die Neutralisationswärme der Alkalisalze dieser drei Säuren gleich derjenigen der Salpetersäure ist, so folgt ferner, dass die Wärmeentwicklung dieselbe ist, ob zur Fällung der salpetersauren Salze eine Lösung von Chlorwasserstoff oder Chlorkalium, Chlornatrium, Chlormagnesium u. s. w. benutzt wird; z. B.:

$(Tl^2N^2O^6Aq, 2HClAq) = (Tl^2N^2O^6Aq, 2NaClAq)$ u. s. w. $= 20340^c$.

Ferner folgt aus dieser Tafel die Wärmetönung bei der Zersetzung der unlöslichen Haloidverbindungen der Metalle mittelst Lösungen der Haloidverbindungen der Alkalimetalle und verschiedener anderer Metalle; sie ist nämlich die Differenz der entsprechenden Zahlen dieser Tafel; z. B.:

$(AgCl^2, 2KBrAq) = 40220 - 31700 = 8520^c$,
$(AgCl^2, 2KJAq) = 52840 - 31700 = 21140^c$.

Die bekannte Zersetzung von Chlorsilber durch Brom- oder Jodkaliumlösungen, von Bromsilber durch Jodkalium u. s. w. stimmt mit dem positiven Charakter der entsprechenden Wärmetönung dieser Reactionen überein.

Tafel 9.

Bildungswärme und Lösungswärme der **Sulfate.**

Reaction.	Wärmetönung.	Lösungswärme.
(K^2, O^2, SO^2)	273560^c	$- 6380^c$
(Na^2, O^2, SO^2)	257510	+ 460
$(Na^2, O^2, SO^3, 10H^2O)$	276730	−18760
(Li^2, O^2, SO^2)	263090	+ 6050
(Li^2, O^2, SO^2, H^2O)	265730	+ 3410
(Tl^2, O^2, SO^2)	149900	− 8280
(Ag^2, O^2, SO^2)	96200	− 4480
(Pb, O^2, SO^2)	145130	−
(Ba, O^2, SO^2)	266490	− 5580
(Sr, O^2, SO^2)	259820	−
(Ca, O^2, SO^2)	248970	−
(Mg, O^2, SO^2)	231230	+20280
$(Mg, O^2, SO^2, 7H^2O)$	255310	− 3800

Reaction.	Wärmetönung.	Lösungswärme.
(Mn, O^2, SO^2)	178790^c	+13790^c
(Mn, O^2, SO^2, H^2O)	184780	+ 7800
(Mn, O^2, SO^2, 5 H^2O)	192540	+ 40
(Zn, O^2, SO^2)	158990	+18430
(Zn, O, SO^2, H^2O)	167470	+ 9950
(Zn, O^2, SO^2, 7 H^2O)	181680	— 4260
(Cd, O^2, SO^2)	150090	+10740
(Cd, O, SO^2, H^2O)	154780	+ 6050
(Cd, O^2, SO^2, $^8/_3$ H^2O)	158170	+ 2660
(Co, O^2, SO^2, 7 H^2O)	162970	— 3570
(Ni, O^2, SO^2, 7 H^2O)	162530	— 4250
(Fe, O^2, SO^2, 7 H^2O)	169040	— 4510
(Cu, O^2, SO^2)	111490	+15800
(Cu, O^2, SO^2, H^2O)	117950	+ 9340
(Cu, O^2, SO^2, 5 H^2O)	130040	— 2750
(N^2H^6, H^2, O^2, SO^2)	187090	— 2370

Die Sulfate werden hier aus Metall, Sauerstoff und gasförmiger schwefliger Säure gebildet. Wünscht man die Wärmetönung bei der Bildung derselben aus den Elementen zu kennen, so muss man zur angegebenen Wärmetönung diejenige der schwefligen Säure (S, O^2) hinzuaddiren. Da die zweite Spalte die Lösungswärme der Salze enthält, so findet man leicht die Wärmetönung bei der Bildung der Sulfate in wässriger Lösung, denn sie ist die Summe der in den beiden Spalten enthaltenen Werthe; z. B.

$$(K^2, O^2, SO^2, Aq) = 273560^c - 6380^c = 267180^c.$$

Da die Bildungswärme der Schwefelsäurehydrats

$$(SO^2, O^2, H^2) = 121840^c$$

beträgt, so wird Schwefelsäurehydrat von allen Metallen mit Ausnahme von Kupfer und Silber (Gold und Platinmetalle sind in der Tafel nicht enthalten) unter Entbindung von Wasserstoff zersetzt; denn die Differenz der Wärmetönung ist positiv; z. B.:

$$(Pb, O^2, SO^2) - (H^2, O^2, SO^2) = 23290^c.$$

Der entbundene Wasserstoff reagirt aber auf den Rest des Schwefelsäurehydrats und zersetzt diesen Körper nach der Formel:

$$SO^4H^2 + H^2 = SO^2 + 2H^2O,$$

denn die entsprechende Wärmetönung ist

$$-(SO^2, O^2, H^2) + 2(H^2, O) = 14880^c;$$

das secundäre Produkt der Zersetzung wird demnach schweflige Säure und Wasser. Die Wärmetönung ist in der That noch grösser, denn das gebildete Wasser verbindet sich mit dem Ueberschuss der Säuren und entwickelt dadurch pro Molekül Wasser als Maximum 9670^c.

Beim Kupfer und beim Silber tritt die Reaction gleich in die zweite Phase hinein, nämlich:

$$Cu + nSO^4H^2 = CuSO^4 + SO^2 + 2H^2O \,.\, (n-2)SO^4H^2,$$

und dieser Reaction entspricht selbst für Kupfer und Silber eine Wärmeentwicklung, nämlich als Maximum:

$$(M, O^2, SO^2) - 2(H^2, O^2, SO^2) + 2(H^2, O) + 2 \,.\, 9670^c = R,$$
$$(M, O^2, SO^2) - 87620^c = R,$$

und die Wärmetönung wird für M gleich Cu oder Ag^2, bezugsweise 23870 und 8580^c.

Ueber die Zersetzung der verdünnten Schwefelsäure durch Metalle vergleiche Tafel 12.

Eine Vergleichung der in der Tafel für das wasserfreie und das entsprechende wasserhaltige Salz angegebenen Werthe giebt die Wärmetönung bei der Verbindung des wasserfreien Salzes mit Wasser; man subtrahirt die Lösungswärme des wasserhaltigen Salzes von derjenigen des wasserfreien, oder umgekehrt, die Bildungswärme des letzteren von derjenigen des ersteren; z. B. 10 Mol. Wasser werden vom Natriumsulfat mit einer Wärmeentwicklung von 19220^c aufgenommen, denn es ist:

$$460 + 18760 = 276730 - 257510 = 19220^c.$$

In der Art berechnet man z. B.:

$(MgSO^4, H^2O) = 6980^c$
$(MnSO^4, H^2O) = 5990$
$(ZnSO^4, H^2O) = 8480$
$(CdSO^4, H^2O) = 4690$
$(CuSO^4, H^2O) = 6460$
$(H^2SO^4, H^2O) = 6270.$

Der letzte Werth ist die Wärmetönung, wenn Schwefelsäurehydrat sich mit einem Molekül Wasser verbindet; die Zahl gilt für beide Säuren im flüssigen Zustande.

Tafel 10.

Wärmetönung bei der Bildung der **wasserfreien Nitrate** aus ihren Elementen.

Reaction.	Wärmetönung.
(K^2, N^2, O^6)	262740^c—2x
(Na^2, N^2, O^6)	246280—2x
(Li^2, N^2, O^6)	247020—2x
(Tl^2, N^2, O^6)	140080—2x
(Ag^2, N^2, O^6)	81260—2x
(Ba, N^2, O^6)	249520—2x
(Sr, N^2, O^6)	243630—2x
(Ca, N^2, O^6)	227010—2x
(Pb, N^2, O^6)	129280—2x

Der Buchstabe x bezeichnet den Werth (N, H^3).

Da die Lösungswärmen dieser Salze in der folgenden Tafel enthalten sind, so findet man leicht durch Addition die Wärmetönung bei der Bildung der Salze in wässriger Lösung.

Tafel 11.

Bildungswärme der **Nitrate** nach der Formel (R, O^2, N^2O^4) und Lösungswärme der Verbindungen.

Reaction.	Wärmetönung.	Lösungswärme des Salzes.
(K^2, O^2, N^2O^4)	242960^c	—17040^c
(Na^2, O^2, N^2O^4)	226500	—10060
(Li^2, O^2, N^2O^4)	227240	+ 600
$(N^2H^6, H^2, O^2, N^2O^4)$	156350	—12640
(Tl^2, O^2, N^2O^4)	120300	—19940
(Ag^2, O^2, N^2O^4)	61480	—10880
(Ba, O^2, N^2O^4)	229750	— 9400
(Sr, O^2, N^2O^4)	223860	— 4620

Reaction.	Wärmetönung.	Lösungswärme des Salzes.
(Ca, O^2, N^2O^4)	207240^c	+ 3950^c
(Pb, O^2, N^2O^4)	109510	— 7610
(Sr, O^2, N^2O^4, 4 H^2O)	231510	—12300
(Ca, O^2, N^2O^4, 4 H^2O)	218440	— 7250
(Cd, O^2, N^2O^4, 4 H^2O)	124870	— 5040
(Mg, O^2, N^2O^4, 6 H^2O)	214530	— 4220
(Zn, O^2, N^2O^4, 6 H^2O)	142180	— 5840
(Ni, O^2, N^2O^4, 6 H^2O)	124720	— 7470
(Co, O^2, N^2O^4, 6 H^2O)	123330	— 4960
(Cu, O^2, N^2O^4, 6 H^2O)	96950	—10710

Tafel 12.

Bildungswärme der **Sulfate** und der **Nitrate** in wässriger Lösung nach der Formel (R, O, Q Aq).

R	(R, O, SO^3Aq)	(R, O, N^2O^5Aq)
K^2	195850^c	192100^c
Na^2	186640	182620
Li^2	197810	194020
Ba	—	186520
Sr	188490	185410
Ca	180600	177360
Mg	180180	176480
Mn	121250	117720
Zn	106090	102510
Fe	93200	89670
Cd	89500	86000
Co	88070	84540
Ni	86950	83420
Pb	73800 [1])	68070
Tl	70290	66540
Cu	55960	52410

[1]) Es bildet sich in dieser Reaction unlösliches Bleisulfat.

R	(R, O, SO^3Aq)	(R, O, N^2O^5Aq)
Hg^2	—	47990^c
Hg	—	37320
Ag^2	20390^c	16780
$Al^{2/3}$	150590	—
$Fe^{2/3}$	74960	—

Die in dieser Tafel enthaltenen Werthe lassen sich auch leicht aus den schon mitgetheilten berechnen. Da die Werthe aber oft directe Anwendungen finden, so habe ich sie hier mitgetheilt. Vergleicht man z. B. diese Werthe mit der Bildungswärme des Wassers (H^2, O) = 68360^c, so erblickt man gleich einige Metalle, die verdünnte Säuren unter Wasserstoffentwicklung zersetzen; für die Schwefelsäure bildet das Thallium die Grenze. Ueber das Verhalten des Bleies zur Schwefelsäure vergl. meine Abhandlung XIX (dies. Journ. [2] **12**, 10); Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und schweflige Säure sind die Produkte, die bei steigender Concentration der Säure sich bei der Reaction des Bleies auf Schwefelsäure bilden.

Eine Zersetzung der verdünnten Salpetersäure mit Entwicklung von Wasserstoff würde nach den Zahlen der dritten Spalte nur bei Metallen bis Nickel und bei etwas stärkerer Concentration auch beim Thallium und Blei stattfinden; aber bei der Reaction des Wasserstoffs auf den Rest der Säure treten secundäre Wirkungen hervor, so dass die Entwicklung von Wasserstoff nur selten beobachtet wird. Beim Kupfer, Quecksilber und Silber ist die Oxydation nur möglich, wenn die Säure den Sauerstoff abgiebt. Wenn die Säure zu Stickoxyd reducirt wird, ist der zu verwendende Kraftaufwand für jedes Atom zur Oxydation verbrauchten Sauerstoffs $^1/_3$. 72970^c oder 24323^c in stark verdünnten Lösungen; eine solche Reaction wäre beim Quecksilber und Kupfer, aber nicht beim Silber möglich, weil die Reaction hier nur 16780^c abgiebt. Steigt aber die Concentration der Säure, so wird der Werth 16780^c stets grösser, bis er für das Hydrat

31950^c beträgt; die Reaction wird deshalb in weniger verdünnter Säure möglich. Alle übrigen Reductionen der Säure, als zu Stickoxyd, erfordern einen geringen Kraftaufwand, und deshalb tritt das Stickoxyd fast niemals rein hervor.

Tafel 13.

Bildungswärme und Lösungswärme der **Dithionate.**

Reaction.	Wärmetönung.	Lösungswärme des Salzes.
(K^2, O^2, 2 SO^2)	273590^c	—13010^c
(Na^2, O^2, 2 SO^2)	256650	— 5370
(Na^2, O^2, 2 SO^2, 2 H^2O)	262930	—11650
(Ag^2, O^2, 2 SO^2, 2 H^2O)	96090	—10360
(Ba, O^2, 2 SO^2, 2 H^2O)	261920	— 6930
(Sr, O^2, 2 SO^2, 4 H^2O)	263610	— 9250
(Ca, O^2, 2 SO^2, 4 H^2O)	254280	— 7970
(Pb, O^2, 2 SO^2, 4 H^2O)	145490	— 8540
(Cu, O^2, 2 SO^2, 5 H^2O)	126250	— 4870
(Mg, O^2, 2 SO^2, 6 H^2O)	248410	— 2960
(Mn, O^2, 2 SO^2, 6 H^2O)	188600	— 1930
(Zn, O^2, 2 SO^2, 6 H^2O)	173750	— 2240
(Ni, O^2, 2 SO^2, 6 H^2O)	154790	— 2420

Die Bestandtheile, aus welchen die Dithionate hier gebildet gedacht sind, sind Metall, Sauerstoff und gasförmige schweflige Säure; bezüglich der Neutralisationswärme der Dithionsäure, die derjenigen der Chlorwasserstoffsäure fast gleich ist, vergleiche meine citirten Untersuchungen.

(Zu Tafel 14 gehörig.)

Die erste Tafel enthält die Wärmetönung bei der Vereinigung von gasförmiger Kohlensäure mit wasserfreien Basen. Die zweite Tafel giebt die Wärmetönung bei der Bildung der wasserfreien kohlensauren Salze aus Metall, Sauerstoff und Kohlenoxyd. Wünscht man die der Bildung derselben aus den Elementen entsprechende Wärmetönung zu kennen, so hat man nur die angegebenen Werthe um die Bildungswärme des Kohlenoxyds (C, O) zu vermehren.

Tafel 14.

Bildungswärme der wasserfreien **Carbonate.**

Wärmetönung bei der Bildnng des Salzes nach der Formel (RO, CO^2).		Wärmetönung bei der Bildung des Salzes nach der Formel (R, O^2, CO).	
		(K^2, O^2, CO)	250940^c
		(Na^2, O^2, CO)	242490
(BaO, CO^2)	55580^c	(Ba, O^2, CO)	252770
(SrO, CO^2)	53230	(Sr, O^2, CO)	251020
(CaO, CO^2)	42490	(Ca, O^2, CO)	240660
		(Mn, O^2, CO)	180690
		(Cd, O^2, CO)	151360
(PbO, CO^2)	22580	(Pb, O^2, CO)	139690
(Ag^2O, CO^2)	20060	(Ag^2, O^2, CO)	92770

Tafel 15.

Bildungswärme und Lösungswärme einiger **Doppelsalze.**

Reaction.	Bildungswärme.	Lösungswärme.
($MgSO^4, K^2SO^4$)	3300^c	+ 10600^c
($ZnSO^4, K^2SO^4$)	4140	+ 7910
($CuSO^4, K^2SO^4$)	20	+ 9400
($MnSO^4, K^2SO^4$)	990	+ 6380
($MgSO^4, K^2SO^4, 6H^2O$)	23920	— 10020
($ZnSO^4, K^2SO^4, 6H^2O$)	23950	— 11900
($CuSO^4, K^2SO^4, 6H^2O$)	22990	— 13570
($MnSO^4, K^2SO^4, 4H^2O$)	13810	— 6440
($HgCl^2, K^2Cl^2, H^2O$)	6130	— 16390
($HgBr^2, K^2Br^2$)	1230	— 9750
(HgJ^2, K^2J^2)	3040	— 9810
($SnCl^4, K^2Cl^2$)	24160	— 3380
($SnCl^2, K^2Cl^2, H^2O$)	4890	— 13420
($AuCl^3, HCl, 4H^2O$)	32130	— 5830
($AuBr^3, HBr, 5H^2O$)	35280	— 11400

Die Tafel enthält in der zweiten Spalte die Wärmetönung bei der directen Verbindung der Salze oder Haloid-

verbindungen auf trocknem Wege; z. B. wasserfreies Magnesiumsulfat und Kaliumsulfat verbinden sich mit einer Wärmeentwicklung von 3300°. Die dritte Spalte enthält die Lösungswärme des Doppelsalzes. Werden die Werthe der zweiten und dritten Spalte addirt, so erhält man die Wärmetönung, welche stattfindet, wenn beide Salze gleichzeitig in Wasser gelöst werden; für das erste Doppelsalz beträgt die Summe 13900°. Vergleicht man diesen Werth mit der Lösungswärme des einfachen Salzes, dann resultirt die Wärmetönung bei dem Vermischen der beiden Salzlösungen. Die Lösungswärme des wasserfreien Magnesiumsulfats beträgt nach Tafel 9 20280°, diejenige des Kaliumsulfats dagegen — 6380°; die Summe dieser beiden Grössen ist 13900°, und da sie gleich der oben genannten Summe ist, geht hervor, dass wässrige Lösungen der beiden Salze nicht auf einander reagiren. Dasselbe Phänomen wiederholt sich für die übrigen Salze der ersten Gruppe. Für die Haloidverbindungen findet man aber bei dem Vermischen wässriger Lösungen oft eine wahrnehmbare Wärmetönung; z. B.:

$(HgCl^2Aq, K^2Cl^2Aq) = 1920^c$
$(AuCl^3Aq, HClAq) = 4530$
$(AuBr^3Aq, HBrAq) = 7700.$

Tafel 16.

Wärmetönung bei der Zersetzung salpetersaurer Salze durch Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung.

R	(RN^2O^6Aq, SH^2Aq)
Mn	—12200°
Fe	— 6770
Ni	— 4900
Co	— 3680
Zn	— 1860
Cd	+ 7050
Pb	+11430
Tl^2	+14190
Cu	+16420
Hg	+38640
Ag^2	+47630

Die Tafel enthält die Wärmetönung bei der Zersetzung eines in Wasser gelösten salpetersauren Salzes durch Schwefelwasserstoffwasser; auf den ersten Blick erkennt man, dass die Wärmetönung positiv ist für diejenigen Metalle, welche in schwach saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, negativ aber für die übrigen. Für die an der Grenze stehenden Metalle ändert sich die Reaction mit der Concentration der freien Säure und damit auch der Charakter der Wärmetönung; ebenso ändert sich die Wärmetönung, wenn man essigsaure Salze anstatt salpetersaure zersetzt, und in dieser Art erklären sich die eigenthümlichen Phänomene beim Zink und Cadmium, wie ich es näher in der Abhandl. XXIX, S. 17 besprochen habe.

Tafel 17.

Energie verschiedener galvanischer Combinationen.

	Galvanische Combination.	Chemische Reactionen derselben.	Entsprechende Wärmetönung.	Energie der Combination absolute.	auf diejenige der Daniell'schen Elemente als Einheit bezogen.
1	Zink Schwefelsäure	+ (Zn, O, SO^3Aq)	+106090^c	50130^c	1,00
	Kupfersulfat Kupfer	— (Cu, O, SO^3Aq)	— 55960		
2	Zink Schwefelsäure	+ (Zn, O, SO^3Aq)	+106090	16590	0,33
	Cadmiumsulfat Cadmium	— (Cd, O, SO^3Aq)	— 89500		
3	Zink Chlorwasserstoffsäure	+ (Zn, Cl^2, Aq)	+112840	54080	1,08
	Chlorsilber	— (Ag^2, Cl^2)	— 58760		

	Galvanische Combination.	Chemische Reactionen derselben.	Entsprechende Wärmetönung.	Energie der Combination absolute.	Energie der Combination auf diejenige der Daniell'schen Elemente als Einheit bezogen.
4	Zink Schwefelsäure Platin	+ (Zn, O, SO^3Aq) — (H^2, O)	+106090° — 68360	37730°	0,75
5	Zink Schwefelsäure Salpetersäurehydrat Platin	+ (Zn, O, SO^3Aq) — (N^2O^4, O, H^2O)	+106090 — 10010 [1]	96080	1,92
6	Zink Schwefelsäure Verdünnte Salpeters. spec. Gew. 1,25. Kohle	+ (Zn, O, SO^3Aq) — $\frac{1}{3}$ (N^2O^2, O^3, 11 H^2O)	+106090 — 23750	82340	1,64
7	Zink Schwefelsäure Chromsäure u. Schwefels. Kohle	+ (Zn, O, SO^3Aq) — $\frac{1}{3}$ (Cr^2O^3, O^3, Aq)	+106090 — 6300	99790	1,99

Diese Beispiele mögen genügen, um die genaue Abhängigkeit der electromotorischen Kraft der galvanischen Combinationen von der durch den chemischen Process ent-

[1]) Der Werth 10010° gilt für die Reaction, wenn die gebildete Untersalpetersäure von der Salpetersäure zurückgehalten wird und demnach keine Gasentwicklung entsteht.

wickelten Wärmemenge darzulegen, und zwar für solche Combinationen, wo keine Nebenwirkungen eintreten. Das erste Beispiel umfasst das Daniell'sche Element: Zink in stark verdünnter Schwefelsäure, Kupfer in Kupfersulfatlösung. Die chemische Wirkung ist die Bildung des Zinksulfats und die Zersetzung einer äquivalenten Menge von Kupfersulfat; die Summe der entsprechenden Wärmetönungen giebt die Energie der Elemente, für ein Atom Zink 50130 Wärmeeinheiten. Vor mehr als 20 Jahren habe ich durch eine Reihe von Versuchen nachgewiesen (Schriften der Gesellschaft der Wissenschaften zu Kopenhagen [5] **5**, 153, 1858, mitgetheilt auf der Naturforscherversammlung zu Christiania im Jahre 1856), dass im Daniell'schen Elemente die ganze durch den chemischen Process entwickelte Energie als strömende Elektricität auftritt. In allen Combinationen, die sich wie das Daniell'sche Element verhalten, und wo ebenfalls keine Nebenwirkungen stattfinden, muss demnach die elektromotorische Kraft der Combination der durch den chemischen Process entwickelten Energie proportional sein; ein Blick auf die Zahlen der letzten Spalte zeigt die Uebereinstimmung der Theorie mit der Erfahrung. Das zweite Beispiel ist die Zink-Cadmiumkette, dessen Wärmetönung und elektromotorische Kraft $^1/_3$ der Daniell'schen ist. Das dritte Beispiel ist die Chlorsilberkette, dessen elektromotorische Kraft um ein Geringes grösser ist als diejenige der Daniell'schen. Das vierte Beispiel bezieht sich auf die einfache Zink-Platinkette; die berechnete elektromotorische Kraft ist nur als ein Maximum zu betrachten, welches erst bei sehr grossen Platten und starken Strömen annähernd erreicht wird; bei kleineren Platten wird dieselbe durch die stärkere Polarisation vermindert. Das fünfte und sechste Beispiel umfasst die Bunsen'sche und Grove'sche Kette mit Salpetersäure; die chemische Reaction ist hier abhängig von der Concentration der Säure; für Salpetersäurehydrat gilt die erste, für Salpetersäure von etwa 1,25 spec. Gewicht die zweite Angabe. Im ersten Falle bildet sich Untersalpetersäure, welche sich in der Salpetersäure löst; im zweiten Falle entwickelt sich Stickoxyd; die erste Reaction giebt für

die Kette eine grössere Wärmeentwicklung, und die daraus folgende elektromotorische Kraft 1,92 ist demnach als das Maximum dieser Combination zu betrachten, welches doch in der That nicht erreicht wird, weil man nie reines Salpetersäurehydrat verwendet; gewöhnlich findet man für starke Salpetersäure den Werth 1,8 oder etwas mehr; die zweite Reaction entspricht einer Kette mit schwacher Salpetersäure, und die elektromotorische Kraft 1,64 ist als das etwaige Minimum der Combination zu betrachten, welchem die Kette durch längere Benutzung und Abschwächung der Säure sich nähert. Schliesslich zeigt das siebente Beispiel die Constanten der Chromsäurekette, in welcher Chromsäure zu schwefelsaurem Chromoxyd reducirt wird.

Alle Angaben gelten für eine stark verdünnte Schwefelsäure, etwa 400 Mol. Wasser enthaltend; für die gewöhnlich benutzte Concentration von 20 bis 40 Thle. Wasser gegen 1 Thl. Säure wird die Energie etwa 1000 Wärmeeinheiten grösser, und die elektromotorische Kraft im Verhältniss zu derjenigen des Daniell'schen Elements etwa um 0,02 grösser. Die berechneten Werthe sind selbstverständlich nur als Maximalwerthe für die bestimmte Combination zu betrachten, die nur bei frischen Elementen erreicht werden.

Da ähnliche Berechnungen jetzt oft in den Annalen angetroffen werden, gewöhnlich aber auf weniger genauen Zahlenangaben beruhen, so schien es mir angemessen, diese Werthe für den weiteren Gebrauch mitzutheilen.

Die in diesen Tafeln enthaltenen Werthe mögen für eine Mehrzahl von Anwendungen hinreichend sein; sie enthalten aber wesentlich nur die nach meinen Untersuchungen hervorgehenden Affinitätsverhältnisse zwischen Metallen einerseits und Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Säureradicalen und Wasser andrerseits; dagegen enthalten sie nicht die Resultate meiner Untersuchung über die Wärmephänomene der Verbindungen der Metalloide unter sich. Bezüglich dieser letzteren Werthe muss ich vorläufig auf meine oben citirten Specialabhandlun-

gen verweisen; eine kleinere Anzahl dieser Werthe habe ich in den Berichten der chemischen Gesellschaft zu Berlin 1873, S. 1533 zusammengestellt.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen,
November 1879.

Beiträge zur Kenntniss des Cyanamids;

von

E. Drechsel.

II. Abhandlung.[1])

Vor einiger Zeit habe ich zwei neue Bildungsweisen des Cyanamids mitgetheilt[2]), von denen die eine sich auch für die Darstellung desselben in grösseren Mengen zu eignen schien; ich habe seitdem in Gemeinschaft mit Herrn stud. chem. Richard Krüger aus Freiberg weitere Versuche in dieser Richtung angestellt, deren Resultate ich in den folgenden Zeilen beschreiben will.

I. Darstellung des Cyanamids.

1) Aus cyansaurem Kali. Aus diesem Salze kann man Cyanamid schnell und in grosser Menge erhalten, wenn man grössere Quantitäten salpetersaures Silberoxyd anwenden will. Man schmilzt zu diesem Zwecke in einem Kolben aus schwer schmelzbarem Glase 3 Thle. cyansaures Kali bei gelinder Hitze und setzt alsdann 2 Thle. wasserfreies Chlorcalcium zu, welches sich leicht auflöst. Alsdann verstärkt man die Hitze allmählich, wobei eine lebhafte Kohlensäureentwicklung eintritt, und erhitzt so lange, bis diese in der immer dicker werdenden Masse endlich aufhört; bei Quantitäten bis etwa 50 Grm. reicht hierzu ein guter Bunsen'-

[1]) S. dies. Journ. [2] 11, 284 ff.
[2]) Daselbst [2] 16, 201.

scher Brenner aus, doch ist es schwierig, eine völlige Zersetzung zu erzielen, und dürfte deshalb für noch grössere Mengen ein eiserner Tiegel, den man im Kohlenfeuer vorsichtig erhitzt, vorzuziehen sein. Die erkaltete Masse wird in Stücke zerschlagen und mit nicht zu wenig kaltem Wasser behandelt, bis der ungelöste Rückstand ganz zu einem Pulver zerfallen ist; alsdann filtrirt man ab, versetzt die Lösung mit ammoniakalischer Silberlösung, so lange noch ein gelber Niederschlag von Silbercyamid entsteht, filtrirt diesen ab und wäscht ihn etwas aus. Hierauf löst man denselben in verdünnter reiner Salpetersäure (dieselbe darf namentlich keine salpetrige Säure enthalten), filtrirt von der kleinen Menge ungelösten Chlorsilbers ab, setzt noch etwas Silberlösung hinzu und fällt wieder mit etwas überschüssigem Ammoniak aus. Dieser Niederschlag wird völlig ausgewaschen, in Wasser vertheilt und unter starkem Umrühren mit verdünnter Salzsäure zersetzt; zweckmässig hält man anfänglich eine kleine Menge der Silberverbindung zurück und setzt diese erst zu, wenn die Flüssigkeit schwach sauer reagirt. Auf diese Weise erhält man eine ganz neutrale Lösung von Cyanamid, welche man abfiltrirt, mit einem Tropfen Essigsäure versetzt und, ohne nachzufüllen, möglichst schnell in einer flachen Schale auf dem Wasserbade abdampft, bis der Rückstand beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Von einer geringen Menge Dicyandiamid, welche sich während des Abdampfens immer bildet, kann man das Cyanamid leicht durch Umkrystallisiren aus Aether befreien. Versuche, das Cyanamid aus der ursprünglichen Lösung durch essigsaures Kupferoxyd anstatt durch Silberlösung zu fällen, ergaben kein so günstiges Resultat, da der entstehende Niederschlag von Kupfercyamid sehr voluminös und seine Zersetzung mit Schwefelwasserstoff zu umständlich ist.

2) Aus Rhodanammonium. Aus dieser Verbindung wurde bisher das Cyanamid dargestellt, indem man dieselbe zunächst in Sulfoharnstoff umwandelte, und diesen nach der Methode von Volhard mittelst Quecksilberoxyds zersetzte. Da man indessen aus Rhodanammonium nur höchstens 20% Sulfoharnstoff und aus letzterem ca. 42% aus Aether um-

krystallisirtes Cyanamid erhält, so stellt sich die Ausbeute an diesem auf etwa 8% des angewandten Rhodansalzes. Nun hat aber Volhard gezeigt, dass die Rückstände von der Sulfoharnstoffbereitung ein ausgezeichnetes Material für die Darstellung von cyansaurem Kali abgeben, und man kann daher durch Combination des Volhard'schen Verfahrens mit dem oben beschriebenen die Ausbeute an Cyanamid wesentlich vergrössern. Man braucht indessen das cyansaure Kali zu diesem Zwecke nicht erst darzustellen, sondern kann sich weit bequemer des rohen Melams bedienen, welches man durch starkes Erhitzen jener Rückstände unmittelbar erhält. Man erhitzt letztere in einer Porcellanschale unter einem guten Abzuge, bis sie völlig fest geworden sind und nur noch möglichst wenig Schwefel enthalten; das so erhaltene rohe Melam wird fein gepulvert, mit dem gleichen Gewichte gebrannten Kalkes innig gemischt und hierauf in einem bedeckten hessischen Tiegel zum hellen Rothglühen erhitzt. Die erkaltete, nur gesinterte Masse wird gepulvert und unter Umrühren allmählich in das mehrfache Gewicht kalten Wassers eingetragen; dieselbe erhitzt sich ziemlich stark und backt, wenn man nicht öfters umrührt, zu einer festen Masse zusammen. Nach vollendeter Einwirkung und Erkalten filtrirt man ab, wäscht den Rückstand aus, bis das Waschwasser nur noch Spuren von Cyanamid aufnimmt, und leitet Kohlensäure in die Flüssigkeit ein. Ist die Lösung concentrirt, so scheidet sich aus derselben cyamidokohlensaurer Kalk[1]) in schönen Nädelchen aus; man sättigt völlig mit Kohlensäure und erhitzt hierauf die Flüssigkeit sammt den Krystallen zum Sieden. Dabei wird kohlensaurer Kalk ausgeschieden, man filtrirt ab und dampft das erhaltene wässrige Cyanamid wie gewöhnlich möglichst rasch auf dem Wasserbade ab. Enthält das Melam noch Schwefel, so geht mit dem Calciumcyamid etwas Schwefelcalcium in die wässrige Lösung, was man am besten durch längeres Durchleiten von Kohlensäure zersetzt, oder man filtrirt den zuerst ausgeschiedenen cyamidokohlensauren Kalk schnell ab, wäscht

[1]) G. Meyer, dies. Journ. [2] 18, 425.

ihn mit wenig kaltem Wasser und zersetzt ihn auf die angegebene Art und Weise. Man gewinnt so ganz beträchtliche Mengen Cyanamid; aus 4,5 Kilo käuflichen Rhodanammoniums wurden z. B. erhalten: 1010 Grm. Sulfoharnstoff und 727 Grm. Melam, aus letzterem 292 Grm. Cyanamid; aus dem Sulfoharnstoff berechnen sich ca. 400 Grm. reines Cyanamid, so dass sich die Gesammtausbeute auf 692 Grm. Cyanamid = 15,3 % des angewandten Rhodansalzes stellt. Hinzufügen will ich noch, dass man anstatt des Melams auch Dicyandiamid und Melamin in gleicher Weise auf Cyanamid verarbeiten kann.

II. Bildungsweisen des Cyanamids.

Bisher kannte man folgende Bildungsweisen des Cyanamids:

1) aus Chlor- oder Bromcyan und Ammoniak (Cloëz und Cannizaro);
2) aus Sulfoharnstoff und Quecksilberoxyd (Baumann, Volhard);
3) aus Sulfoharnstoff und unterchloriger Säure etc. (E. Mulder und Roorda Smit);
4) aus cyansaurem Kali und Natriumamid (Geuther und Beilstein, Drechsel);
5) aus den Cyanaten der Erdalkalien (Drechsel);
6) aus Harnstoff resp. Ammelid (Drechsel);
7) aus Dicyandiamid und Melamin (Drechsel);
8) aus Amidodicyansäure (Hallwachs).

Hierzu kommt zunächst noch die oben mitgetheilte Bildungsweise aus Melam (Dicyandiamid, Melamin) durch Erhitzen mit Kalk. In welcher Weise die Einwirkung des Kalks auf die genannten Verbindungen erfolgt, lässt sich nicht mit völliger Sicherheit angeben, da einerseits das Melam nur in rohem Zustande zur Verwendung kam, und andererseits bei Dicyandiamid und Melamin auch secundäre Reactionen nicht fehlen. Bei letzteren beiden war die einfachste Annahme die, dass die Zersetzung nach folgender allgemeinen Gleichung stattfände:

$$n(CN_2H_2) + n\,CaO = n\,CN_2Ca + n\,H_2O,$$

wo n für Dicyandiamid = 2, für Melamin = 3 zu setzen wäre. Bei dem Versuche wird aber stets auch Ammoniak frei, und da auch eine erhebliche Wärmeentwicklung Statt hat, so ist es sehr wahrscheinlich, dass zu Anfang zwar die angedeutete Reaction theilweise verwirklicht wird, dass aber ein anderer Theil $n(CN_2H_2)$ unter NH_3-Entwicklung in Melam übergeht. Dieses selbst könnte mit dem Kalk nach folgender Gleichung Calciumcyamid geben:

$$C_6H_9N_{11} + 4\,CaO = 4\,CaCN_2 + 3\,NH_3 + 2\,CO_2,$$

allein diese Gleichung kann nur als eine Gesammtgleichung angesehen werden, deren Einzelglieder, welche die verschiedenen auf einander folgenden Reactionen auszudrücken hätten, noch unbekannt sind. Man kann sich indessen vorstellen, dass zunächst unter gleichzeitiger Ammoniakentwicklung cyansaurer Kalk entsteht (wie ja auch durch Kalihydrat cyansaures Kali aus Melam gebildet wird), und dass dieser sodann in Calciumcyamid und Kohlensäure zerfällt. Dabei würden ausserdem noch Calcium, Cyan und Stickstoff in dem Verhältnisse übrig bleiben, dass sie gerade Calciumcyamid zusammen geben könnten. Folgende Gleichungen drücken diese Vorstellungen aus:

I. $C_6H_9N_{11} + 4\,CaO = 2\,Ca(OCN)_2 + 3\,NH_3 + (2\,Ca + 2\,CN + N_2)$.

II. $2\,Ca(OCN)_2 = 2\,CaCN_2 + 2\,CO_2$.

III. $2\,Ca + 2\,CN + N_2 = 2\,CaCN_2$.

Die dritte Gleichung könnte man auch schreiben:

$$Ca(CN)_2 + Ca + N_2 = 2\,CaCN_2,$$

unter der Voraussetzung, dass aus dem primär entstandenen Calciumcyanid durch Aufnahme von Calcium und Stickstoff Calciumcyamid gebildet würde. Um die Richtigkeit dieser Vermuthung zu prüfen, wurde folgender Versuch angestellt. In eine Verbrennungsröhre wurden zwei Kupferschiffchen gebracht, von denen das eine metallisches Natrium, das andere dagegen reines, aus Blausäure und Kalihydrat bereitetes Cyankalium enthielt. Darauf wurde ein Strom Stickgas hindurchgeleitet (atmosphärische Luft, erst durch alkalische Zinnoxydullösung, sodann über stark glühende Kupferdreh-

spähne und hierauf durch Schwefelsäure und über Chlorcalcium geleitet); nachdem alle Luft verdrängt war, wurde zunächst das Cyankalium geschmolzen und nun das Natrium allmählich erhitzt, bis es verdampfte. Das glühende Cyankalium befand sich somit in einer mit Natriumdämpfen beladenen Stickstoffatmosphäre und konnte beide Körper aufnehmen nach folgender Gleichung:

$$KCN + N + Na = KNaCN_2.$$

Nach etwa dreiviertel Stunden wurde der Versuch unterbrochen (die Röhre zeigte sich von den Metalldämpfen stark angegriffen) und der Inhalt des Cyankaliumschiffchens auf Cyanamid untersucht. Zu diesem Zwecke wurde derselbe in Wasser gelöst, die Lösung mit überschüssigem salpetersaurem Silberoxyd gefällt, abfiltrirt, der Niederschlag ausgewaschen, hierauf mit verdünnter reiner Salpetersäure in der Kälte behandelt, filtrirt und die saure Lösung vorsichtig mit Ammoniak neutralisirt. Dabei entstand ein schön gelber Niederschlag, welcher abfiltrirt und gut ausgewaschen wurde. Sein ganzes Aussehen deutete schon darauf hin, dass er aus Silbercyamid, Ag_2CN_2, bestehe; um aber ganz sicher zu gehen, wurde der grösste Theil desselben vorsichtig mit verdünnter Salzsäure zersetzt, vom entstandenen Chlorsilber abfiltrirt und zum Filtrate essigsaures Kupferoxyd gesetzt nebst einer Spur Ammoniak. Sofort bildete sich ein schwarzer Niederschlag, welcher sich leicht in überschüssigem Ammoniak löste, also Kupfercyamid war. Ein anderer Theil des gewonnenen Silberniederschlages wurde auf dieselbe Weise zersetzt, die Lösung aber mit essigsaurem Bleioxyd und Ammoniak versetzt, wobei ein flockiger, weisslich gelber, bald rein gelb werdender Niederschlag entstand. Durch diese Reactionen ist also bewiesen, dass sich bei dem beschriebenen Versuche in der That Kaliumnatriumcyamid gebildet hatte; die Menge desselben war aber jedesmal nur eine geringe.

Dieses günstige Resultat liess die Frage an uns herantreten, ob nicht auch noch auf andere Weise ein Cyamid aus einem Cyanid erhalten werden könne. Vergleicht man die Formeln z. B. des Cyanbariums und des Bariumcyamids:

BaC_2N_2 und $BaCN_2$, so sieht man, dass letzteres nur ein Atom C weniger enthält als ersteres: es erschien daher nicht undenkbar, dass dieses Kohlenstoffatom aus der Verbindung herausgenommen werden könne, um so leichter, da die Dicyamide der Alkali- und Erdalkalimetalle ausserordentlich beständige Körper sind. Die Versuche mussten aber in sauerstofffreien Medien angestellt werden, da sonst zunächst eine Oxydation zu cyansaurem Salz erfolgen konnte, welches, wie schon nachgewiesen, leicht in Kohlensäure und Cyamid zerfällt. Wir erhitzten daher Cyanbarium im Stickstoffstrome, wobei folgende Reaction hätte eintreten können:

$$BaC_2N_2 + N = BaCN_2 + CN.$$

Zunächst benutzten wir zu unseren Versuchen möglichst entwässertes (die eine Menge war bei 200° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und hierauf unmittelbar in den Apparat gebracht worden), reines, aus Ferrocyanwasserstoff und Barytwasser bereitetes Ferrocyanbarium, welches im Stickstoff- oder Wasserstoffstrome in einer Verbrennungsröhre in einem Kupferschiffchen zum Glühen erhitzt wurde. Nach dem Erkalten wurde die geglühte Masse mit Wasser ausgelaugt und auf die schon beschriebene Art und Weise auf Cyanamid geprüft; in allen Fällen fanden sich ganz erhebliche Mengen dieses letzteren neben Cyanwasserstoff. Als dagegen die Versuche wiederholt wurden unter Anwendung von reinem wasserfreiem Ferrocyankalium, über welches mittelst des Stickstoffstromes Natriumdämpfe geleitet wurden, zeigte es sich, dass hierbei keine Spur Cyanamid entstanden war.

Diese Ergebnisse machten es wünschenswerth, die Versuche unter Anwendung von reinem Cyanbarium zu wiederholen, namentlich auch, um eine etwaige Bildung von Cyan nach der oben angeführten Gleichung mit Sicherheit nachweisen zu können. Das Cyanbarium suchten wir uns auf ähnliche Weise darzustellen, wie reines Cyankalium, indem wir eine methylalkoholische Lösung von wasserfreiem Baryt mit trockner Blausäure versetzten. Zu diesem Zwecke wurde die genannte Lösung, deren Barytgehalt annähernd bekannt war, in eine tubulirte Retorte gebracht, an welcher eine ebenfalls tubulirte Vorlage luftdicht befestigt war; in die

Barytlösung tauchte ein etwas weites Glasrohr, in welchem sich ein Glasstab bequem auf und ab bewegen liess, um einer etwaigen Verstopfung abhelfen zu können. Zwei Kipp'sche Apparate lieferten, der eine reines trocknes Wasserstoffgas[1]), der andere trocknes Schwefelwasserstoffgas; beide Gasströme wurden durch ein T-Rohr vereinigt, dessen zum Schwefelwasserstoffapparat führender Schenkel mit einem guten Glashahn versehen war. Zunächst wurde dieser Theil völlig mit letzterem Gase gefüllt und der Hahn vom T-Rohr darauf geschlossen; sodann wurde Wasserstoff entwickelt, eine Röhre mit etwas überschüssigem, trocknem, reinem Cyansilber angefügt, die Verbindung mit der Retorte hergestellt und der ganze Apparat mit Wasserstoff angefüllt. Das entweichende Gas wurde schliesslich in das Luftloch eines Bunsen'schen Brenners geleitet, dessen Flamme während des ganzen Versuchs brannte. Nunmehr wurde der Wasserstoffstrom gemässigt und Schwefelwasserstoff langsam zutreten gelassen; sobald etwa $^3/_4$ des Cyansilbers zersetzt waren, wurde der Schwefelwasserstoff abgesperrt und noch eine geraume Zeit nur Wasserstoff durch den Apparat getrieben. In der Retorte hatte sich während dem ein Niederschlag gebildet, der aus glänzenden, weissen Krystallblättchen bestand; er wurde schnell abfiltrirt, mit etwas Methylalkohol gewaschen, abgepresst und über Schwefelsäure rasch getrocknet. Die Verbindung stellt so ein schimmerndes Krystallpulver dar, welches nur schwach nach Blausäure riecht; in Wasser ist sie ziemlich leicht löslich, doch ist die Lösung in der Regel ganz schwach getrübt. In Methylalkohol ist sie in der Wärme leichter, in der Kälte schwer löslich. Es ist äusserst schwer, die Substanz in völlig reinem Zustande zu erhalten, weshalb auch die Resultate der Analysen nicht ganz genau mit der Berechnung übereinstimmen; immerhin ist aber die Uebereinstimmung genügend, um jeden Zweifel über die Natur der Verbindung auszuschliessen.

[1]) Zur bequemen Reinigung des Wasserstoffgases empfiehlt es sich, dasselbe erst durch mit Brom versetzte Salzsäure und hierauf durch Zinnchlorürlösung zu leiten; es ist dann völlig frei von H_2S, AsH_3 und auch von Br.

I. Substanz von der ersten Darstellung.

a) 0,8274 Grm. in Wasser gelöst, mit Salzsäure schwach angesäuert und mit Schwefelsäure gefällt, lieferten 0,8276 Grm. $BaSO_4$ = 0,4866 Grm. Ba = 58,81 %.

b) 0,7379 Grm. wurden mit 20 Ccm. Silberlösung (1 L. = 33,032 Grm. reines geschmolzenes $AgNO_3$) übergossen, etwas verdünnte Salpetersäure zugesetzt und mit Wasser auf 250 Ccm. verdünnt; die Flüssigkeit wurde sodann durch ein trocknes Filter gegossen und mit Rhodanammonium das überschüssige Silber titrirt. 100 Ccm. Filtrat brauchten 2,9 Ccm. Rhodanlösung (10 Ccm. Ag-Lösung = 18,8 Ccm. Rhodanlösung). Hieraus berechnen sich: 0,081589 CN = 11,06 %.

c) 0,5949 Grm. wurden in einer Kugelröhre im trocknen Wasserstoffstrome vorsichtig erhitzt, bis keine Ablagerung von Flüssigkeit an den Wandungen der Röhre mehr zu bemerken war; der Gewichtsverlust betrug: 0,1459 Grm. = 24,52 %.

II. Substanz von einer anderen Darstellung.

a) 1,1948 Grm. gaben 1,2015 Grm. $BaSO_4$ = 0,7064 Grm. Ba = 59,12 %.

b) 0,7007 Grm. gaben 0,3893 Grm. AgCy = 0,0755 Grm. CN = 10,77 %.

III. Substanz von einer dritten Darstellnng.

a) 0,3767 Grm. gaben 0,3838 Grm. $BaSO_4$ = 0,2256 Grm. Ba = 59,89 %.

b) 0,6965 Grm. gaben 0,4140 Grm. AgCy = 0,0803 Grm. CN = 11,52 %.

c) 0,5348 Grm. gaben 0,5465 Grm. $BaSO_4$ = 0,3213 Grm. Ba = 60,08 %.

d) 0,6827 Grm. gaben 0,3860 Grm. AgCy = 0,0749 Grm. CN = 10,97 %.

IV. Substanz von einer vierten Darstellung,
bei welcher Blausäure im Ueberschusse in die methylalkoholische Barytlösung eingeleitet und hierauf sogleich der Methylalkohol im Wasserstoffstrome bei Wasserbadwärme völlig abdestillirt wurde, bis der Rückstand in der Retorte ganz trocken war.

a) 0,4880 Grm. gaben 0,58475 Grm. $BaSO_4$ = 0,3438 Grm. Ba = 70,45 %.

b) 0,6550 Grm. gaben 0,4575 Grm. AgCy = 0,08876 Grm. CN = 13,55 %.

Aus diesen Bestimmungen geht hervor, dass die fragliche Substanz kein Cyanbarium ist, sondern dass sie noch die Elemente des Methylalkohols enthält; sie ist Bariummethoxylcyanid mit Krystallmethylalkohol und hat die Zusammensetzung $Ba''(OCH_3)CN + CH_3.OH$, für welche sich folgende Werthe berechnen:

		Berechnet.	Gefunden. I.	II.	III.	III.
Ba	137	60,62	58,81	59,12	59,89	60,08
CN	26	11,50	11,06	10,77	11,52	10.97
OCH_3	31	13,72	—	—	—	—
CH_3OH	32	14,16	—	—	—	—
	226	100,00				

Wird die Verbindung auf 100° (wie bei Darstellung IV) erhitzt, so geht der Krystallmethylalkohol fort und Bariummethoxylcyanid bleibt zurück, wie aus den Analysen IVa und b hervorgeht:

$Ba''\begin{cases}CN\\OCH_3\end{cases}$		Berechnet.	Gefunden.
Ba	137	70,62	70,45
CN	26	13,40	13,55
OCH_3	31	15,98	—
	194	100,00	

Bei noch stärkerer Hitze zersetzt sich aber auch das Bariummethoxylcyanid nach folgender Gleichung, indem Bariumoxycyanid zurückbleibt und Methyläther entweicht:

$$2\,Ba\begin{cases}CN\\OCH_3\end{cases} = Ba\begin{cases}CN\\O—Ba—CN\end{cases} + CH_3.O.CH_3.$$

Nach dieser Gleichung berechnet sich der Gewichtsverlust, den die krystallalkoholhaltige Verbindung erleiden müsste, zu 24,34 %; gefunden wurde derselbe in Ic zu 24,52 %.

Was die Entstehung dieser Verbindung anlangt, so ist zu beachten, dass die krystallinische Substanz, welche man aus wasserfreiem Baryt und Methylalkohol erhält, nach der Formel $BaO + 2CH_3.OH$ zusammengesetzt ist, welche jedenfalls geschrieben werden muss: $Ba\begin{cases}OH\\OCH_3\end{cases} + CH_3.OH$. Dieser Körper wäre demnach ein Bariummethoxyloxydhydrat mit Krystallmethylalkohol und der oben beschriebenen neuen Verbindung vollkommen analog; die Einwirkung der Blausäure würde alsdann nach folgender Gleichung statthaben:

$$Ba\begin{cases}OH\\OCH_3\end{cases} + HCN = Ba\begin{cases}CN\\OCH_3\end{cases} + H_2O.$$

Vermuthlich werden sich auf ähnliche Weise auch noch andere Bariummethoxylverbindungen darstellen lassen.

Wie bereits erwähnt, hinterlässt die in Rede stehende Verbindung beim gelinden Erhitzen Bariumoxycyanid, und ihr Verhalten beim Glühen fällt demnach mit dem des letzteren zusammen. Dasselbe wurde auf die schon beschriebene Art und Weise im Stickgasstrome in einem Kupferschiffchen geglüht; die Masse schmolz dabei theilweise, entwickelte Gas und schwärzte sich zuletzt etwas. Nach dem Erkalten im Gasstrome wurde die Masse in Wasser gebracht, worin sie sich nur zum Theil löste; in der Lösung liess sich leicht Cyanamid in ziemlicher Menge neben Blausäure nachweisen. Der unlösliche Rückstand enthielt kohlensauren Baryt neben einer geringen Menge einer schwärzlichen, vermuthlich kohlehaltigen Substanz.

Endlich wurde noch eine Methode probirt, um Cyanbarium zu bekommen, indem wir nämlich frisch bereitetes, vollkommen blankes Bariumamalgam in einem eisernen Schiffchen im Wasserstoffstrome nach Austreibung aller Luft zum Glühen erhitzten und Cyangas darüber leiteten. Letzteres wurde erzeugt durch Erhitzen von völlig trocknem reinem Cyanquecksilber, welches sich in derselben Röhre zwischen zwei Stopfen von Glaswolle vor dem Bariumamalgam befand. Dieses bedeckte sich zunächst mit einer gelblich weissen Kruste, welche schmolz und sich allmählich bräunte. Nach dem Erkalten im Wasserstoffstrome wurde die Masse, wie früher, auf Cyanamid untersucht, dessen Anwesenheit sich auch hier mit Leichtigkeit nachweisen liess.

Es bleibt nun noch die Frage zu beantworten, durch welche Reaction sich bei den mitgetheilten Versuchen das Cyanamid gebildet hat. Die einfachste Annahme ist ohne Zweifel die bereits oben angedeutete, dass nämlich aus dem Cyanbarium direct ein Atom Kohlenstoff austritt: $BaC_2N_2 = BaCN_2 + C$, wofür auch die beobachtete geringe Schwärzung der Massen sprechen würde. Allein selbst wenn diese Reaction wirklich verläuft, so ist damit doch noch nicht die Gasentwicklung und eben so wenig die Bildung des kohlensauren Baryts erklärt. Da nämlich in den entweichenden

Gasen weder Cyan (bei den Versuchen im Stickgasstrome) noch Acetylen (bei den Versuchen im Wasserstoffstrome) nachgewiesen werden konnten, so muss das Gas einer anderen Reaction seinen Ursprung verdankt haben, vermuthlich derselben, bei welcher der kohlensaure Baryt entsteht. Nach vielen vergeblichen Versuchen glauben wir die Lösung dieses Räthsels in der Anwesenheit von Spuren von Wasserdampf in unseren Gasströmen gefunden zu haben. Der Wasserstoff sowohl, wie auch der Stickstoff wurden stets mittelst porösen Chlorcalciums getrocknet; nun hat aber H. C. Dibbits[1]) nachgewiesen, dass so getrocknete Gase stets noch Spuren von Wasserdampf enthalten, im Liter etwa 2—3 Mgrm. bei gewöhnlicher Zimmertemperatur. Da nun bei unseren Versuchen doch stets einige Liter Gas durch den Apparat hindurchgeleitet wurden, so kamen auf diese Weise etwa 6—10 Mgrm. Wasser hinein, welche jedenfalls zum allergrössten Theile von den Barytverbindungen unter Bildung von Barythydrat absorbirt wurden. Dieses könnte sich aber mit Cyanbarium nach folgender Gleichung umsetzen, welche auch der Entstehung von kohlensaurem Baryt Rechnung tragen würde:

I. $BaCy_2 + 2H_2O = Ba(OH)_2 + 2HCy.$

II. $BaC_2N_2 + 2Ba(OH)_2 = BaCO_3 + BaCN_2 + BaO + 4H.$

Das entwickelte Gas würde demnach Wasserstoff sein. Zu dem aus den Gasen stammenden Wasser würde bei den Versuchen mit entwässertem Ferrocyanbarium noch die kleine Menge kommen, welche sich aus diesem Salze auch bei 200° nicht austreiben lässt und die in einem Versuche 0,9 % betrug.

War die soeben entwickelte Ansicht über den Ursprung des Cyanamids richtig, so stand zu erwarten, dass dieser Körper auch beim Glühen von Cyankalium mit Kalihydrat entstehen würde nach der Gleichung:

$$2KCN + 4KOH = K_2CN_2 + K_2CO_3 + K_2O + 4H.$$

Und in der That, als reines, aus Blausäure bereitetes Cyankalium und aus Natrium dargestelltes Natronhydrat im Stickstoffstrome in einem Kupferschiffchen bei gelinder Glüh-

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 15, 121.

hitze zusammengeschmolzen wurden, fand deutliche Gasentwicklung statt und in der Schmelze konnte Cyanamid nachgewiesen werden. Schmilzt man endlich cyansaures Kali mit reinem Natronhydrat in einem offenen Silbertiegel, so findet gelindes Schäumen statt und das Silber wird etwas angegriffen; in der Schmelze kann nach dem Erkalten leicht Cyanamid neben etwas Blausäure (entstanden durch Reduction des cyansauren Kalis durch das Silber?) nachgewiesen werden. Hier kann der Process nach folgender Gleichung verlaufen:

$$2\,KCNO + 2\,KOH = K_2CN_2 + K_2CO_3 + H_2O,$$

die Zersetzung wäre also der der cyansauren Erdalkalien ganz analog, nur dass hier die Gegenwart des Alkalihydrats nöthig wäre, um die gebildete Kohlensäure zu binden.

III. Ueberführung des Cyanamids in andere Cyanverbindungen.

Im vorhergehenden Abschnitte sind eine Anzahl Reactionen mitgetheilt worden, in deren Verlaufe Cyanamid aus Cyanverbindungen verschiedener Art entsteht; es gelingt aber auch umgekehrt, aus Cyanamid Cyanide zu erhalten. So fanden E. Mulder und Roorda Smit[1]), dass beim Durchleiten des galvanischen Stromes durch eine wässrige Cyanamidlösung Blausäure gebildet wird, und ich habe früher bereits nachgewiesen[2]), dass aus Cyanamid durch salpetrigsaures Silberoxyd neben anderen Producten auch eine bedeutende Menge Cyansilber entsteht. Auf eine dritte derartige Reaction wies das negative Resultat eines Versuchs hin, welcher bereits oben mitgetheilt wurde, dass nämlich bei der Zersetzung von Ferrocyankalium durch Glühen im Stickgasstrome kein Cyanamid gebildet wird, während Ferrocyanbarium doch diesen Körper liefert. Nun ist aber das Dikaliumcyamid, K_2CN_2, ziemlich leicht schmelzbar, Bariumcyamid, $BaCN_2$, aber nicht; da nun bei der Zersetzung der

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 7, 1637.

[2]) Dies. Journ. [2] 11, 321.

Ferrocyanmetalle Kohle auftritt (resp. FeC_2), so lag die Vermuthung nahe, dass die Verbindung K_2CN_2 unter diesen Umständen Kohlenstoff aufnähme und damit Cyankalium bildete nach der Gleichung:

$$K_2CN_2 + C = 2\,KCN.$$

Um die Richtigkeit dieser Ansicht zu prüfen, wurde folgender Versuch angestellt. In einem Kupferschiffchen wurden 2 Mol. frisch bereitetes Natriumamid mit 1 Mol. cyansaurem Kali im trocknen Stickstoffstrome vorsichtig zusammengeschmolzen, bis die Masse ruhig floss; unter diesen Umständen verläuft folgende Reaction[1]):

$$KCNO + 2\,NaH_2N = KNaCN_2 + NaOH + NH_3,$$

man erhält also ein Gemenge von Kaliumnatriumcyamid mit Natronhydrat, welche beiden Körper bei gelinder Glühhitze nicht auf einander einwirken. Zu der erkalteten Masse wurde etwas ausgeglühte Zuckerkohle gegeben und abermals im Stickstoffstrome einige Zeit lang zum Schmelzen erhitzt. Als nunmehr die wieder erkaltete Masse in Wasser gelöst und auf Blausäure untersucht wurde, fand sich letztere in grosser Menge vor; sie wurde durch die Reaction mit Eisenoxyduloxyd nachgewiesen.

Um ganz sicher zu gehen und namentlich die Quelle eines Irrthums zu vermeiden, welche in der Anwesenheit einer, wenn auch geringen Menge unzersetzten cyansauren Kalis liegen würde, wurde eine frische Quantität Dinatriumcyamid bereitet durch Zusammenschmelzen von Natriumamid und Mononatriumcyamid, wobei die Zersetzung nach folgender Gleichung verläuft:

$$NaNH_2 + NaHCyN = Na_2CyN + NH_3.$$

Die im flüssigen Zustande wasserhelle, erkaltet weissliche Schmelze enthielt keine Spur Cyanmetall, und die wässrige Lösung derselben reagirte nach Ausfällung mit überschüssiger Silberlösung völlig neutral, enthielt also kein Mononatriumcyamid. Als dieses möglichst reine Dinatriumcyamid mit gut ausgeglühtem Lampenruss zusammengeschmolzen wurde, resultirte eine Masse, welche sehr viel

[1]) Dies. Journ. [2] **16**, 202.

Cyanmetall enthielt, neben noch etwas unverändertem Cyamid.

Bei dieser Gelegenheit mag noch hinzugefügt werden, dass auch aus Natriumamid durch Zusammenschmelzen mit Kohle im Wasserstoffstrome Cyannatrium entsteht nach der Gleichung: $NaH_2N + C = NaCN + H_2$.

IV. Constitution des Cyanamids.

Bereits in der ersten Abhandlung über Cyanamid[1]) wurden die verschiedenen Thatsachen näher beleuchtet, aus denen man Schlüsse auf die Constitution des Cyanamids gezogen hat, und zwar wurde der Nachweis geführt, dass dieselben sich viel leichter und ungezwungener mit der Ansicht, dass der Körper CN_2H_2 wirklich Cyanamid: $CN.NH_2$ sei, vereinigen lassen, als mit der anderen, welche ihn als Carbodiimid, $C(NH)_2$, betrachtet. Die a. a. O. befindlichen Auseinandersetzungen (auf welche hier blos verwiesen sei) haben seither keine Widerlegung erfahren, im Gegentheil ist denselben aus den Versuchen von Schiff und Fileti[2]) eine werthvolle Stütze erwachsen. Die genannten beiden Forscher führten das Cyanamid in Diäthylcyanamid über und zeigten sodann, dass letzteres sich bei Behandlung mit Salzsäure in Kohlensäure, Ammoniak und Diäthylamin zersetzt. Diese Zersetzung kann aber nur ein Diäthylcyanamid: $CN.N(C_2H_5)_2$ erleiden, denn ein Diäthylcarbodiimid, $C(NC_2H_5)_2$, müsste ausser Kohlensäure nur Monoäthylamin liefern. Somit ist jetzt als endgiltig festgestellt zu betrachten, dass der Körper CN_2H_2 wirklich Cyanamid: $CN.NH_2$ und nicht Carbodiimid: $C(NH)_2$ ist.

Zum Schluss möge es aber gestattet sein, noch zwei Punkte zu berühren, die auch im Hinblick auf andere Verbindungen von Interesse scheinen: die Metallderivate des Cyanamids und die Verbindungen des letzteren mit Chlor- und Bromwasserstoff. Bereits früher habe ich hervorgehoben,

---

[1]) Dies. Journ. [2] **11**, 347 ff.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. **10**, 425.

dass man auf nassem Wege zwar stets die Verbindungen $CN.NAg_2$, $CN.NPb$, $CN.NCu$, $CN.NHg$ erhält, aber mit den Alkalien nur $CN.NHK$ und $CN.NHNa$. Die Behauptung Engel's[1]), dass „allgemein die Metallderivate des Cyanamids nach der Formel $CN.NM_2$ zusammengesetzt und dass die beiden Wasserstoffatome des Cyanamids mit gleicher Leichtigkeit durch Metalle vertretbar seien," ist sonach unbegründet. Die Verbindungen $CN.NNa_2$ und $CN.NK_2$ existiren zwar, allein durch Wasser werden sie sofort zersetzt unter Bildung von Kali- resp. Natronhydrat und $CN.NHK$, resp. $CN.NHNa$. Eine andere Frage ist dagegen die, ob man den Grund dieser Erscheinung in einer verschieden leichten Vertretbarkeit der einzelnen Wasserstoffatome zu suchen habe, oder in der besonderen Natur der einzelnen Metalle. In dieser Hinsicht erscheint namentlich das Verhalten gewisser substituirter Cyanamide von Interesse, insofern als dieselben sämmtlich stark saurer Natur sind. So fand Bässler[2]), dass der Cyamidokohlensäureäther $N\begin{cases}CO_2C_2H_5\\CN\\H\end{cases}$ das Natriumcyamid $CN.NHNa$ unter heftiger Reaction und Freiwerden von Cyanamid zersetzt; ebenso fand O. Mertens[3]), dass Acetyl-, Butyryl- und Valerylcyamid Natriumcyamid zersetzen, und G. Meyer[4]) beobachtete endlich, dass die bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Alkali- resp. Erdalkalicyamide entstehende Cyamidokohlensäure: $NHCN.CO.OH$ sich wie eine zweibasische Säure verhält, indem auch ihre Alkalisalze 2 Atome Kalium oder Natrium enthalten. Das zweite Wasserstoffatom, welches im Cyanamid selbst für gewöhnlich nicht durch Alkalimetalle vertretbar ist, wird also in den erwähnten Verbindungen mit grösster Leichtigkeit vertreten, eine Erscheinung, die sich, wie Herr Möller in meinem Laboratorium beobachtet hat, auch bei den Cyamidoderivaten zweibasischer Säuren

[1]) Bull. Soc. Chim. [2] **24**, 272.
[2]) Dies. Journ. [2] **16**, 167.
[3]) Das. [2] **17**, 1.
[4]) Das. [2] **18**, 419.

wiederfindet. Man ersieht hieraus, dass der Eintritt saurer Radicale in das Molekül des Cyanamids auf die Vertretbarkeit des übrig bleibenden Wasserstoffatoms durch Metalle von grösstem Einfluss ist; selbst die Alkalimetalle werden in diesen Salzen mit ungewöhnlicher Energie festgehalten, was namentlich aus einer Beobachtung von Bässler deutlich hervorgeht. Dieser fand nämlich[1]), dass zwar Natriumcyamid sehr leicht und unter heftiger Reaction von Chlorkohlensäureäther zersetzt wird, dass dagegen der Natriumcyamidokohlensäureäther: $N\begin{cases}CO_2C_2H_5\\CN\\Na\end{cases}$ von Chlorkohlensäureäther nur sehr schwierig angegriffen wird. Den wirklichen Grund dieser Erscheinung kennen wir vorläufig noch nicht, denn wenn wir (wie man wohl zu thun pflegt) sagen, derselbe beruhe auf dem Eintritt der „sauren Radicale oder Gruppen" in das Molekül, so ist das eben keine Erklärung, sondern nur eine Umschreibung der gefundenen Thatsachen. Immerhin ist aber bemerkenswerth, dass die erwähnte Erscheinung nicht isolirt dasteht, denn es ist ja z. B. bekannt, dass die Wasserstoffatome des Methyls im Essigsäureäthyläther leicht durch Metalle vertreten werden, wenn nur erst eins derselben durch ein „saures Radical" C_2H_3O etc. substituirt worden ist.

Aus den besprochenen Thatsachen könnte man nun vielleicht schliessen, dass die beiden Wasserstoffatome des Cyanamids nicht mit gleicher Leichtigkeit durch Metalle vertreten werden können. Allein der Umstand, dass ebenso, wie es unmöglich ist, auf nassem Wege mehr als ein Atom H im Cyanamid durch Alkalimetalle zu ersetzen, es auch bisher nicht gelungen ist, im Cyanamid weniger als zwei Atome Wasserstoff durch schwere Metalle zu substituiren, weist darauf hin, dass hier auch jedenfalls die Natur der Metalle selbst von Einfluss ist. Die Metalle (Rb, Cs), K, Na, Li, Ca, Sr, Ba, Mg, Tl, Ag, Cu, Hg, Pb, Co, Ni, Fe, Mn, Zn, Cd zeigen hinsichtlich ihrer Fähigkeit, Wasserstoff

[1]) Dies. Journ. [2] **16**, 164 ff.

zu ersetzen, grosse Verschiedenheiten, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergiebt.

1) Nur 1 Atom H in je 1 Mol. H_2O wird ersetzt durch: Rb, Cs, K, Na, Li, Ca, Sr, Ba, Mg, Co, Ni, Fe″, Mn″, Zn, Cd; diese Metalle bilden Oxydhydrate, welche beim Kochen mit Wasser und bei gewöhnlicher Temperatur völlig beständig sind.

2) Beide Atome H in H_2O werden ersetzt durch: Ag, Hg, diese bilden keine Oxydhydrate.

3) In der Mitte zwischen 1) und 2) stehen Tl, Pb, Cu, deren Oxydhydrate leicht in Anhydride und Wasser zerfallen.

4) Li, Ba, Sr, Ca, Mg, Ag, Tl, Cu, Hg, Pb, Zn, Cd, Co, Ni, Fe, Mn bilden mit mehrbasischen Säuren leichter neutrale Salze, als Cs, Rb, K, Na, was sich z. B. sehr deutlich in dem Verhalten ihrer Lösungen gegen Na_2HPO_4, Na_2HAsO_4 zeigt.

Die angeführten Beispiele, welche sich leicht noch vermehren liessen, mögen genügen, um den oben ausgesprochenen Satz, dass die Anzahl der in einer Verbindung durch Metalloxyde ersetzbaren Wasserstoffatome auch von der Natur der betreffenden Metalle selbst abhängt, zu stützen. Man kann daher auch nicht von einer verschieden leichten oder schweren Vertretbarkeit des Wasserstoffs durch Metalle sprechen, sondern nur von einer verschieden grossen Fähigkeit der verschiedenen Metalle, für Wasserstoff in andere Verbindungen einzutreten. Der Unterschied zwischen beiden Ausdrucksweisen wird sofort klar, wenn man bedenkt, dass nach der ersten der Grund für die beobachteten Erscheinungen der Vertretbarkeit des Wasserstoffs durch Metalle in der Natur der betreffenden Verbindung, nach der zweiten aber in der Natur der Metalle selbst zu suchen ist. Vermuthlich werden aber beide Factoren in Rechnung zu ziehen sein, sowohl die Natur der betreffenden Verbindung, als auch die der Metalle. —

Ueber die Constitution des salzsauren Cyanamids: $CyNH_2 . 2HCl$ habe ich mich schon früher[1]) dahin geäus-

[1]) Dies. Journ. [2] **11**, 317.

sert, dass dasselbe als $(HClNC)NH_3Cl$ und als Analogon der von Wöhler entdeckten Verbindung der Cyansäure mit Chlorwasserstoff, CONH.HCl, aufzufassen sei. Dieser Ansicht huldige ich auch jetzt noch; ich betrachte diese Verbindungen als den Imidchloriden Wallach's[1]) entsprechende Körper und werde im Folgenden zu zeigen bemüht sein, dass auch die Constitution anderer Chlorwasserstoff-Cyanverbindungen von diesem Gesichtspunkte aus sich sehr einfach darstellt und ebenso die Zersetzungen dieser Körper mit Wasser (andere sind kaum bekannt) leicht verständlich werden. Folgende Verbindungen kommen hier in Betracht.

1) Nitrile mit Chlorwasserstoff.

$$H{-}C''N + HCl = \left.\begin{matrix} H{-}CCl \\ H \end{matrix}\right\} N, \quad \text{Formoimidchlorid.}$$

$$C_2H_5{-}C''N + HCl = \left.\begin{matrix} C_2H_5.CCl \\ H \end{matrix}\right\} N, \quad \text{Aethylformoimidchlorid (Propioimidchlorid).}$$

Mit Wasser geben dieselben Ameisensäure, resp. Propionsäure und Salmiak.

2) Carbylamine mit Chlorwasserstoff.

$$\left.\begin{matrix} C'' \\ H \end{matrix}\right\} N + HCl = \left.\begin{matrix} H{-}C''Cl \\ H \end{matrix}\right\} N, \quad \text{Formoimidchlorid.}$$

$$\left.\begin{matrix} C'' \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N + HCl = \left.\begin{matrix} H{-}C''Cl \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N, \quad \text{Formoäthylimidchlorid.}$$

Mit Wasser geben dieselben Ameisensäure und Salmiak, resp. salzsaures Aethylamin.

3) Carbimide mit Chlorwasserstoff.

$$\left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} N + HCl = H_2N.CO.Cl, \quad \text{Wöhler's Verbindung = Carbaminsäurechlorid.}$$

$$\left.\begin{matrix} CO \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N + HCl = C_2H_5.HN.CO.Cl, \quad \text{Aethylcarbaminsäurechlorid.}$$

Mit Wasser geben dieselben die entsprechenden Carbaminsäuren und Salzsäure; die ersteren zerfallen aber sofort weiter in Kohlensäure und das entsprechende Amin. Hierher gehören auch ohne Zweifel die von Michler[2]) entdeckten sog. Harnstoffchloride, z. B.:

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1875, S. 302.

[2]) Das. 1876, S. 396; 1879, S. 1162.

$(C_6H_5)_2N.CO.Cl$, Diphenylharnstoffchlorid = Diphenylcarbaminsäurechlorid.

$(CH_3)_2N.CO.Cl$, Dimethylharnstoffchlorid = Dimethylcarbaminsäurechlorid.

Für diese Auffassung der genannten Körper als Säurechloride spricht auch ihr Verhalten gegen Ammoniak und andere Amine, mit welchen sie die entsprechenden Amide, d. h. Harnstoffe, erzeugen.

4) Wahre Cyanate mit Chlorwasserstoff.

$$\left.\begin{matrix}N{\equiv}C\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + HCl = \left.\begin{matrix}HN{=}CCl\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O,$$ Carbimidchloridäthyläther?

Diese Verbindung zersetzt sich beim Erhitzen für sich im Wasserbad in Chloräthyl und Cyanursäure (Limpricht u. Habich, Gal).[1])

5) Cyanamide mit Chlorwasserstoff.

$$\left.\begin{matrix}CN\\H_2\end{matrix}\right\}N + 2HCl = \left.\begin{matrix}HN{=}CCl\\H_2\end{matrix}\right\}N.HCl,$$ salzs. Carbimidchloridamid oder salzs. Cyanamid.

$$\left.\begin{matrix}CN\\C_2H_5.O.CO\\H\end{matrix}\right\}N + 2HCl = \left.\begin{matrix}HN{=}CCl\\C_2H_5.O.CO\\H\end{matrix}\right\}N.HCl,$$ salzs. Cyamidokohlensäureäther[2]) od. salzs. Carbimidchloridäthylcarbonamid.

Diese letzten beiden Verbindungen gehen unter Wasseraufnahme in Harnstoffverbindungen über; die erstere in Dicyandiamidin[3]) (vermuthlich nach vorausgegangener Polymerisirung des Cyanamids), die letztere dagegen in Allophansäureäther.[4])

Wie man sieht, stellt sich die Constitution der besprochenen Verbindungen auf diese Weise sehr einfach dar; die weitere Untersuchung derselben wird jedenfalls zu interessanten Ergebnissen führen. So werden z. B. die Formoimidchloride vermuthlich unter der Einwirkung des Ammoniaks Körper liefern, welche sich von Cyanamid und dessen Derivaten nur durch einen Mehrgehalt von 2 At. Wasser-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **137**, 128.

[2]) Bässler, dies. Journ. [2] **16**, 157.

[3]) Baumann, Ber. Berl. chem. Ges. 1873, S. 1373.

[4]) Bässler, a. a. O.

stoff unterscheiden und mit Wasserstoff in statu nascendi in Methylendiamin und dessen alkylirte Derivate übergehen:

$$\left.\begin{matrix} H.CCl \\ H \end{matrix}\right\} N + 2\,NH_3 = \left.\begin{matrix} H.C(NH_2) \\ H \end{matrix}\right\} N + NH_4Cl.$$

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5.CCl \\ H \end{matrix}\right\} N + 2\,NH_3 = \left.\begin{matrix} C_2H_5.C(NH_2) \\ H \end{matrix}\right\} N + NH_4Cl.$$

$$\left.\begin{matrix} H.CCl \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N + 2\,NH_3 = \left.\begin{matrix} H.C(NH_2) \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N + NH_4Cl.$$

$$\left.\begin{matrix} H.CCl \\ H \end{matrix}\right\} N + 2\,NH_2.C_2H_5 = \left.\begin{matrix} H.C(NH.C_2H_5) \\ H \end{matrix}\right\} N + NH_3.C_2H_5.Cl.$$

Diese Körper würden starke Basen sein, ähnlich dem Guanidin, und auch Metallderivate erzeugen, ähnlich dem Cyanamid. Endlich würde man vermittelst des Carbaminsäurechlorids vielleicht auch zu dem wahren Cyanharnstoff gelangen können durch Einwirkung auf Natriumcyamid:

$$H_2N.CO.Cl + NaHCyN = H_2N.CO.NHCy + NaCl.$$

Die Bestätigung dieser Ansichten durch den Versuch kann ich indessen noch nicht erbringen, da ich gegenwärtig mit anderen Untersuchungen beschäftigt bin.

Leipzig, im November 1879.

Ueber die Fettbildung bei den niederen Pilzen[1]);

von

C. v. Nägeli und **O. Loew.**

(Als Auszug aus den Sitzungsberichten der königl. bayer. Academie der Wissensch. von den Verf. mitgetheilt.)

In der Thierphysiologie besteht noch Streit darüber, ob die Fette aus Albuminaten oder Kohlehydraten entstehen. In der Pflanzenphysiologie ist diese Frage noch kaum erörtert worden. Wir sehen zwar, dass Fette und Kohlehydrate einander oft vertreten, dass die einen Gewächse Fett anhäufen, wo verwandte Arten, Gattungen oder Ordnungen Stärkemehl aufspeichern, ferner dass Stärkemehl in einem

[1]) Die Versuche S. 105 ff. wurden von O. Loew ausgeführt.

Gewebe verschwindet, worauf Fett an dessen Stelle tritt, oder auch umgekehrt. So sind die Rapssamen, aus denen im reifen Zustande Oel gepresst wird, vor vollständiger Reife mit Stärkekörnern erfüllt.

Doch geben uns solche Beobachtungen noch nicht die unbestreitbare Gewissheit, dass wirklich die Substanz der einen Verbindung in die andere Verbindung umgewandelt wird. Es wäre ja beispielsweise möglich, wenn auch nicht wahrscheinlich, dass Stärkemehl als Zucker gelöst und fortgeführt, und dass dafür die fettbildenden Baumaterialien aus anderen Geweben herbeigeführt würden.

Für die Entscheidung der vorliegenden Frage eignen sich offenbar einzellige und wenigzellige Pflanzen besser, als die höher organisirten, aus verschiedenen Organen und Geweben bestehenden, weil der Ursprung einer Substanz besser controlirt werden kann, — und besonders erweisen sich die niederen Pilze als günstige Objecte für solche Untersuchungen, weil bei ihnen der Ernährungschemismus viel einfacher verläuft, als bei den morphologisch gleich gebauten niederen Algen.

Bei den niederen Pilzen nun lässt sich die Entstehung der Fette mit Leichtigkeit und vollkommener Sicherheit einerseits aus Albuminaten und anderen Stickstoffkohlenstoffverbindungen, andererseits aus Kohlehydraten und anderen stickstofffreien Kohlenstoffverbindungen darthun. Was zuerst die stickstoffhaltigen Verbindungen betrifft, so ist ein doppeltes Beweisverfahren möglich, indem entweder gezeigt wird, dass dieselben in einer Zelle zersetzt werden und das Material für die Fettbildung liefern, oder indem nachgewiesen wird, dass eine Zelle nur solche Nährstoffe aufnimmt und daraus Fett erzeugt.

Es ist eine allgemeine Erscheinung, dass in Pilzzellen, die in der Jugend blos plasmatischen (aus Albuminaten bestehenden) Inhalt besitzen, späterhin mehr oder weniger Fett auftritt. Dies ist auch dann der Fall, wenn dieselben in reinem Wasser sich befinden und somit keine fettbildenden Stoffe annehmen können, denn das kohlensaure Ammoniak, das sich nicht abhalten lässt, vermögen sie nicht zu assimi-

liren. Man beobachtet daher auch, dass das Plasma mit dem Erscheinen des Fettes sich vermindert. Dass letzteres hier nicht von stickstofffreien Kohlenstoffverbindungen abgeleitet werden kann, ergiebt sich aus dem Umstande, dass solche nur in sehr geringen Mengen im Zelleninhalte vorkommen, und dass die aus Cellulose bestehende Membran während der Fettbildung an Substanz oft deutlich zunimmt.

Eine solche Beobachtung ist nun unmittelbar entscheidend, wenn es sich um einzellige Pilze, und zwar um solche handelt, wo die Zellen nicht mit anderen Zellen in Berührung sind und nur mit dem umgebenden Wasser in gegenseitigem diosmotischen Austausche stehen. Bei den mehrzelligen Schimmelpilzen lässt sich der Einwurf, es könnten die fettbildenden Zellen Stoffe aus anderen Theilen des Fadens erhalten haben, mit der Thatsache widerlegen, dass alle Zellen sich gleich verhalten, dass jede einzelne und somit auch die Gesammtheit der mit einander in Verbindung stehenden Zellen an Albuminaten ärmer, dagegen an Fett und an Cellulose reicher wird.

Für derartige Beobachtungen sind die Schimmelpilze am brauchbarsten, weil sie viel Fett erzeugen.

Dass Albuminate und andere stickstoffhaltige Kohlenstoffverbindungen Material zur Fettbildung abgeben können, lässt sich aber viel anschaulicher auf dem anderen Wege darthun, indem man nämlich diese Substanzen ausschliesslich zur Ernährung benutzt. Die Spaltpilze gedeihen sehr gut in einer Lösung von Eiweiss oder besser von Peptonen aus Eiweiss und den nothwendigen Mineralstoffen (enthaltend Phosphor, Kalium, Magnesium, Calcium); die Schimmel wachsen darin mit Ausschluss der Spaltpilze, wenn die Lösung etwas freie Phosphorsäure enthält. Wenn blos eine Spur von Sporen oder Pilzen zur Aussaat verwendet wird, so erhält man eine mehr als millionenfache Vermehrung der Pilze und ihrer Bestandtheile, also auch von Fett und Cellulose. — Das Eiweiss kann mit ähnlichem Erfolge durch eine andere Stickstoffkohlenstoffverbindung von einfacherer Zusammensetzung und neutraler Reaction (z. B. durch Asparagin, Leucin) ersetzt werden.

Da bei diesen Versuchen alle organischen Substanzen der Ernte bis auf die unendlich geringe Menge der anfänglichen Aussaat aus den Nährstoffen gebildet wurden, so ist auch alles Fett aus den Bestandtheilen des Eiweisses, Leucins, Asparagins entstanden.

Ganz die gleiche Schlussfolgerung gilt für eine Reihe von stickstofffreien Verbindungen, welche zugleich mit Ammoniak oder Salpetersäure als Nährstoffe angewendet werden. Zucker mit Ammoniak, ebenso weinsaures Ammoniak ist für sich allein zur Ernährung genügend, wenn die Aschenbestandtheile zugegen sind. Statt Zucker kann Mannit, Glycerin oder eine andere neutrale ternäre Kohlenstoffverbindung, statt Weinsäure kann Essigsäure oder eine andere organische Säure benutzt werden. In den meisten Fällen lässt sich ferner das Ammoniak als Stickstoffquelle durch Salpetersäure ersetzen. Bei geringer anfänglicher Aussaat erfolgt auch bei diesen Versuchen eine millionenfache Vermehrung der Vegetation. Die Pilzzellen entnehmen dem Ammoniak oder der Salpetersäure und einer der genannten Kohlenstoffverbindungen die Elemente für die Bildung der Albuminate und der Kohlenstoffverbindung die Elemente für die Bildung von Fett und Cellulose.

Die angeführten Thatsachen beweisen unzweifelhaft, dass die Pilzzellen das Material für die Fettbildung aus den verschiedensten stickstoffhaltigen und stickstofflosen Verbindungen entnehmen können. Sie geben uns aber selbstverständlich keinen Aufschluss über den nächsten Ursprung des Fettes, da die Stoffumwandlungen in der Zelle uns verborgen bleiben, und wir daher nicht wissen können, ob und welche chemische Zwischenstufen zwischen dem aufgenommenen Nährstoff und dem Endproduct bestehen. Es wäre einerseits möglich, aber nicht im geringsten wahrscheinlich, dass unmittelbar aus den Bestandtheilen jeder der verschiedenen Nährverbindungen die Synthese des Fettes vor sich ginge, aus Eiweiss, Asparagin, Leucin, Zucker, Weinsäure, Essigsäure u. s. w.

Es ist andererseits möglich, dass die Fettbildung immer der nämliche Vorgang ist und aus der gleichen chemischen

Verbindung erfolgt. Man könnte beispielsweise vermuthen, der Zucker sei dieser Fettbildner, und dafür anführen, dass jedenfalls aus allen Nährstoffen Glycose gebildet wird, da sie in allen Pilzzellen als Material für die Membranbildung vorhanden sein muss, und, wie die Analysen ergeben, thatsächlich immer in geringen Mengen vorhanden ist. In diesem Falle würde, bei ausschliesslicher Ernährung durch Eiweiss (Pepton), der Zucker für die Fettbildung aus letzterem abgespalten.

Man könnte aber auch, und vielleicht mit grösserem Rechte, annehmen, die Eiweissbildung (Peptonbildung) müsse der Fettbildung vorausgehen. In diesem Falle würde also auch bei Ernährung mit Ammoniak und Zucker das Fett nicht aus dem Zucker, sondern aus dem daraus erzeugten Pepton entstehen, und wenn eine plasmareiche Zelle, welche fast nur Zucker als Nahrung erhält, Fett bildet, so würde der Zucker nur mittelbar diesen Process begünstigen, insofern er mit dem bei der Fettbildung frei werdenden stickstoffreichen Rest des Eiweisses dasselbe wieder aufbauen hülfe. Es drängt sich überhaupt auch bei verschiedenen anderen pflanzenphysiologischen Vorgängen die Vorstellung auf, es möchte das complicirte Eiweissmolekül gleichsam das kleine chemische Laboratorium sein, welches manche Stoffumwandlungen zu Stande bringt, — eine Vorstellung, die, wenn sie richtig sein sollte, uns zwar das Räthsel nicht lösen würde, aber bei dem Versuche einer Lösung doch berücksichtigt werden müsste.

Mit Zucker und Eiweiss sind natürlich die Verbindungen nicht erschöpft, aus denen die Fettbildung abgeleitet werden kann. Möglicher Weise geht dem Fette die Entstehung einer Verbindung voraus, die überhanpt noch unbekannt, oder als Bestandtheil der lebenden Organismen noch nicht nachgewiesen ist. — Zur Entscheidung der Frage hat die organische Chemie den wichtigsten Beitrag zu leisten. Aber auch der Physiologie scheint eine nicht unwichtige Aufgabe zuzukommen. In letzterer Beziehung bot sich zunächst der Gedanke dar, auf experimentellem Wege zu entscheiden, ob die Ernährung mit der einen oder anderen Verbindung die

Fettbildung begünstige oder beeinträchtige. Wenn beispielsweise der Zucker den Ausgangspunkt für die Fettbildung darstellte, so könnte erwartet werden, dass dieselbe bei zuckerreicher Nahrung reichlicher einträte. Wäre dagegen das Eiweiss der Fettbildner, so sollte Ernährung mit viel Eiweiss ein besseres Resultat geben, als Ernährung mit wenig Eiweiss und viel Zucker.

Die Versuche haben diese Erwartung nicht erfüllt. Die chemische Beschaffenheit der Nährlösung scheint für die Fettbildung in den Pilzen fast ganz bedeutungslos zu sein, indem einerseits aus ganz ungleichen Nährstoffen gleiche Mengen von Fett, andererseits aus gleichen Nährstoffen unter übrigens ungleichen Verhältnissen ungleiche Mengen davon erzeugt werden. Berücksichtigt man nur die eine Versuchsreihe, so möchte man den Zucker, berücksichtigt man nur eine andere Reihe, so möchte man das Eiweiss (Pepton) als vorzugsweise Fett erzeugend betrachten. Vergleicht man aber alle Thatsachen, so kommt man zur Ueberzeugung, dass physiologische Momente bei der Fettbildung die Hauptrolle spielen und die ungleiche Wirkung der Nährstoffe, wenn dieselbe, was nicht unwahrscheinlich, vorhanden ist, verwischen. Eine grosse Reihe von passend angestellten Versuchen müsste darüber wohl Auskunft geben.

Solche Versuche sind aber deswegen meistens resultatlos, weil die Vegetationsverhältnisse, welche auf die Erzeugung der Fette so grossen Einfluss ausüben, nicht mit Sicherheit ganz gleichartig hergestellt werden können. So erhält man beispielsweise in zwei vollkommen gleich zusammengesetzten, neben einander befindlichen Nährlösungen, auf welche in gleicher Weise Schimmelsporen ausgesäet werden, selten ganz gleiche Vegetationen, indem das Verhältniss der untergetauchten zu den schwimmenden Schimmelrasen verschieden ausfällt; und dieser Umstand allein bedingt einen ungleichen Procentgehalt an Fett.

Es ist mir deswegen überhaupt wahrscheinlich, dass der Einfluss der chemischen Beschaffenheit der Nährstoffe auf die Fettbildung und namentlich die Frage, welche Verbindung physiologisch derselben unmittelbar vorausgehe, nicht

bei den Pilzen, die wegen ihres so energischen Chemismus fast aus jeder organischen Verbindung, wenn auch auf einem Umwege, das Material für diesen Process gewinnen können, noch überhaupt im Pflanzenreiche, sondern vielmehr im Thierreiche festzustellen ist, wo die chemische Action schwächer und die Möglichkeiten für die Erzeugung einer Verbindung beschränkter sind. Sollte es sich ergeben, dass bei höheren Thieren das Fett zunächst immer aus dem Eiweiss entsteht, so wäre dieser Vorgang auch für die niederen Thiergruppen und für das Pflanzenreich sehr wahrscheinlich.

Was die physiologischen Momente der Fettbildung betrifft, so möchte ich zunächst bemerken, dass dieselbe bei den niederen Pilzen gerade so wie bei den übrigen Pflanzen höchst wahrscheinlich blos innerhalb der Zellen durch den gewöhnlichen Vegetationsprocess, und nicht durch Gährung (Fäulniss) vor sich geht. Die niederen Glieder der Fettsäurenreihe bis hinauf zur Capronsäure befinden sich zwar unter den Fäulnissproducten, nicht aber die höheren Fettsäuren und die Fette.

Betreffend das physiologische Verhältniss des Fettbildungsprocesses zu der Gesammternährung lassen sich zur Zeit zwei Regeln aufstellen: 1) dass verhältnissmässig um so mehr Fett gebildet wird, je lebhafter das Wachsthum vor sich geht, dass also bei nfacher Gesammtzunahme der Trockensubstanz in gleicher Zeit und übrigens unter gleichen Umständen die Vermehrung der Fettmenge mehr als den nfachen Betrag zeigt; 2) dass unter gleichen Umständen um so mehr Fett gebildet wird, je lebhafter die Respiration (Oxydation durch freien Sauerstoff) vor sich geht. Es bedarf kaum der Erwähnung, dass dies in aller Strenge nur für jede einzelne Pilzform gilt und dass bei der Vergleichung verschiedener Formen ein neuer Factor, die specifische Neigung zur Fettbildung, hinzukommt.

Was die Beziehung der Fettbildung zur Respiration betrifft, so tritt uns dieselbe im Allgemeinen bei einem Ueberblick über die niederen Pilze sehr deutlich entgegen. Die Schimmelpilze wachsen blos bei Zutritt von freiem Sauerstoff und sind fettreich. Die Bierhefe entwickelt sich

bei sehr mangelhaftem Sauerstoffgenuss und ist fettarm; das Gleiche gilt für die Spaltpilze. Die an der Oberfläche der Nährflüssigkeit lebenden Schimmelpilze sind fettreicher als ihre eigenen untergetauchten Sprossformen. Zur Bildung der Sporen, welche viel Fett enthalten, ist freier Luftzutritt nothwendig. Die Sprosspilze bringen, wie bekannt, nur dann Sporen hervor, wenn sie, auf einem Substrat ausgebreitet, halb trocken liegen; selten fand ich sporentragende Sprosspilze, wenn dieselben als Häute auf den (gegohrenen) Nährflüssigkeiten schwammen, wobei die obere (cuticularisirte) Seite trocken ist. Die Spaltpilze erzeugen, wie es scheint, ihre Sporen ebenfalls nie innerhalb einer Flüssigkeit, sondern nur in den oberflächlichen Decken, und zwar beobachtete ich einige Male ganz bestimmt, dass in einer mehrschichtigen Decke blos die Stäbchen und Fäden der obersten (unmittelbar an Luft grenzenden) Schicht sporentragend waren. In Flüssigkeiten lebende Schimmelpilze bilden nur an den in die Luft sich erhebenden Hyphen fettreiche Dauersporen.

Warum die Pilze zur Erzeugung von Fett gerade Sauerstoff bedürfen, bleibt vorerst noch eine offene Frage. Es giebt noch andere Beispiele, wo die Umwandlung von sauerstoffreicheren in sauerstoffärmere Verbindungen in der organischen Welt nur unter der Einwirkung von Oxydation vor sich geht. So entsteht beim Cuticularisirungs- oder Verkorkungsprocess der Wachsüberzug an der Oberfläche der Pflanzengewebe aus Cellulose (Zucker) nur bei Luftzutritt. So ist ferner der freie Sauerstoff für die Ernährung der niederen Pilze gerade bei sauerstoffreichen Nährstoffen unentbehrlich.

Wir können die Nährstoffe, die zu den Versuchen gedient haben, nach dem Grade der Fettbildung, den sie gestatten, in eine Reihe bringen, welche zugleich eine Scala für ihre Ernährungsfähigkeit darstellt. Es werden dabei möglichst gleiche Umstände vorausgesetzt, wozu auch die Ausschliessung der Gährthätigkeit gehört. Indem wir von den ungünstigsten zu den günstigsten Nährverbindungen fortschreiten, erhalten wir folgende Stufenreihe: 1) essigsaures Ammoniak, 2) weinsaures Ammoniak, bernsteinsaures Am-

moniak, Asparagin (?), 3) Leucin, 4) Eiweiss (Pepton), 5) weinsaures Ammoniak und Zucker, 6) Leucin und Zucker, 7) Eiweiss (Pepton) und Zucker. Was Eiweiss und Pepton betrifft, so ist zu bemerken, dass letzteres allerdings besser, d. h. rascher ernährt, dass aber Eiweiss in löslicher Form demselben wenig nachsteht, wenn der Pilz kräftig peptonisirt, und dass nur das ungelöste Eiweiss sich entschieden ungünstig erweist, weil die Lösung durch die Fermente des Pilzes und die Vertheilung in der Nährflüssigkeit allzu langsam erfolgt.

Versuche.

I.

Es ist wohl eine längst beobachtete Thatsache, dass Schimmelvegetation sich auf den verschiedenartigsten organischen Substanzen zu entwickeln vermag, aber über das Verhältniss, in welchem der Verbrauch an organischer Materie zu einer gegebenen Menge der gebildeten Pilzmasse steht, über die relativen Mengen, welche in einer gewissen Zeit von einem Schimmelrasen von bestimmter Grösse verbrannt, und über die Mengen Fett, welche aus verschiedenen Materien hierbei gebildet werden, ist noch nichts Näheres bekannt.

Um über diese Fragen Aufschluss zu erhalten, wurden folgende Versuchsreihen angestellt. Die mit Schimmelsporen besäten Nährlösungen enthielten 1—3 pCt. verschiedener organischer Stoffe und von unorganischen Nährsalzen: 0,1 pCt. Dikaliumphosphat, 0,032 pCt. schwefelsaure Magnesia und 0,004 pCt. Chlorcalcium.

Zur Verhinderung von störender Spaltpilzentwicklung diente ein Zusatz von Phosphorsäure, und zwar erhielten die Nährlösungen mit weinsaurem und bernsteinsaurem Ammon, je 1 pCt., die übrigen 0,5 pCt.; nur die aus Albumin mit Weinsäure, weinsaurem Ammon mit Weinsäure, und die aus essigsaurem Ammon mit Weinsäure bestehenden erhielten keinen Zusatz, da hier die freie Weinsäure den Spaltpilzen gegenüber hinreichende antiseptische Dienste that.

Die Kolben wurden mit Baumwollpfropf nur locker

verschlossen, um Eintritt von Luft und Austritt gebildeter Kohlensäure zu gestatten, und waren nur zur Hälfte mit der Nährlösung — von welcher stets 500 Ccm. angewendet wurden — gefüllt. Sie wurden von Zeit zu Zeit umgeschwenkt, um neuem Schimmelrasen Platz zu geben und die obere, durch die Schimmelentwicklung verdünnter gewordene Schicht der Nährlösung mit den unteren, noch weniger angegriffenen Schichten gleichmässig zu mischen. Die Bewegungen der Schichten verschiedener Concentration machten sich dabei deutlich dem Auge bemerkbar.

Die Ernte wurde nach Ablauf mehrerer Wochen abfiltrirt und bei 100° getrocknet; vom Filtrat wurde behufs Bestimmung des Verbrauchs ein Theil verdunstet und ebenfalls bei 100° getrocknet. Bei der aus essigsaurem Ammon bestehenden Nährlösung wurde die unverbrauchte Essigsäure in das Bariumsalz übergeführt und aus dem daraus erhaltenen Bariumsulfat die Essigsäure berechnet.

Da durch die Oxydationstüchtigkeit des Schimmels stets ein sehr erheblicher Antheil Kohlenstoff und Wasserstoff oxydirt wurde, der Stickstoff aber zum grössten Theile als Ammoniak in der Flüssigkeit verblieb, so musste die ursprünglich saure Reaction allmählich in eine neutrale übergehen, und dieser Fall trat in der That häufig ein. Bei der Asparagin-Nährlösung war sogar die Reaction schwach alkalisch geworden. Wo die Reaction noch in mässigem Grade sauer war, wurde mit titrirter Natronlösung nahezu neutralisirt und am Trockengewicht die nöthige Correctur angebracht.

Da der Schimmel keine organischen Ausscheidungsproducte liefert, die er nicht wieder verwenden könnte, und das aus stickstoffhaltigen Körpern vom Schimmel abgespaltene Ammoniak selbst wieder ein guter Baustoff ist, so lange eine verwendbare, Kohlenstoff und Wasserstoff enthaltende Substanz anwesend ist, so konnte wohl ohne erheblichen Fehler das Trockengewicht des Filtrats nach Abzug der Nährsalze und Phosphorsäure als unverbrauchte organische Nährsubstanz angesehen werden.

Unter „Verbrauch“ ist hier also die Menge der aus der Nährlösung verschwundenen Substanz verstanden, somit die Summe der Schimmelernte und der durch Oxydation in die Form von Kohlensäure und Wasser (mit einer kleinen Beimengung von Stickstoff) übergegangenen Materie.

Die Fettbestimmung in den Ernten geschah nach der früher erwähnten Methode, welche ich bei der Hefe anwandte[1]), nämlich durch Wägung der Fettsäuren (im Wesentlichen aus Oelsäure bestehend) nach vorausgegangener Zerstörung der Zellmembran mittelst Salzsäure.

Statt jeden Fall speciell zu beschreiben, wurde der Uebersicht halber die S. 108 beigefügte Tabelle hergestellt, aus welcher das Erntegewicht, der Verbrauch und Fettgehalt[2]) bei verschiedener Ernährung des Schimmelpilzes ersichtlich ist. Die Unterschiede, welche sich aus dem Vergleich zwischen der Menge verbrannter Materie — welche im Allgemeinen um so grösser ist, je sauerstoffreicher die Nährsubstanz bereits ist — und dem Erntegewicht in den verschiedenen Fällen ergeben, sind sehr in die Augen fallend, und selbst in dem günstigsten Falle, nämlich der Ernährung mit Eiweiss und Zucker, übertrifft die Menge der durch Oxydation verschwundenen Substanz das Gewicht des gebildeten Schimmels um das Doppelte.

Das Verhältniss der Schimmelernte zur verbrannten Substanz ist kein völlig unveränderliches, sondern schwankt zwischen gewissen Grenzwerthen, welche durch Concentration der Nährlösung, stärkeren oder geringeren Luftzutritt, Temperatur, Grad der Ansäuerung, Ruhe oder öfteres Bewegtwerden und andere Factoren bestimmt werden. Indessen dürfen unsere Zahlen — besonders da, wo die Concentration

[1]) Sitzungsber. der k. bayr. Academie d. Wissensch. 4. Mai 1878.

[2]) Das Fett erwies sich stets von einer kleinen Menge Cholesterin begleitet. Es scheint, als ob die Bildung beider Substanzen unter denselben Bedingungen zu Stande komme, nämlich durch Zusammentreten von bei der Oxydation übrig bleibenden Resten. Möglicherweise hängt auch im Thierkörper die Entstehung beider aus fettfreien Nahrungsmitteln auf's Innigste zusammen und vielleicht von einander ab.

Tabelle über den Verbrauch und die Fettbildung des Schimmelpilzes. (Penicillium.)

Angewandte Nährlösung.	Tage der Vegetationszeit.	Verbrauch in Grm.	Gesammtverbrauch in Proc. d. angewend. Nährsubstanz.	Ernte in Grm.	Ernte in Procenten des Gesammt-Verbrauchs.	Verbrannt, Grm.	Verhältniss des Erntegew. zur verbrannten Substanz.	Fettsäuren in Procenten des Schimmels.	Fettsäuren in Procenten des Total-Verbrauchs.
a. Weinsaures Ammon 1 %	56	2,82	56,4	0,308	10,9	2,51	1 : 8,2	6,67	0,727
b. Essigsaures Ammon 1,23 %	17	1,96	31,8	0,284	14,5	1,68	1 : 5,8	nicht best.	—
c. Bernsteinsaures Ammon 1 %	48	2,70	54,0	0,534	19,8	1,17	1 : 4,5	11,11	2,199
d. Weinsaures Ammon 1% u. Weinsäure 1 %	60	5,19	51,9	0,518	10,0	4,57	1 : 9,0	7,58	0,758
e. Essigsaures Ammon 0,6 % und Weinsäure 1,2 %	34	4,42	49,1	0,940	21,2	3,48	1 : 3,7	nicht best.	—
f. Zucker 4,8 % und Salmiak 0,8 %	34	7,40	26,4	1,496	20,2	5,91	1 : 4,0	6,69	1,351
g. Asparagin 1 %	56	3,48	69,6	0,795	22,8	2,69	1 : 3,4	7,06	1,609
h. Leucin 1 %	28	3,05	61,0	0,905	29,7	2,15	1 : 2,3	11,50	3,415
i. Leucin 3 %	28	5,25	35,0	1,130	21,5	4,12	1 : 3,6	nicht best.	—
k. Albumin 1 %	52	3,72	74,4	0,861	23,2	2,86	1 : 3,3	11,25	6,610
l. Albumin 1% und Weinsäure 1 %	52	4,58	45,8	1,124	24,5	3,46	1 : 3,1	12,22	2,994
m. Albumin 1% und Leucin 1 %	48	2,20	22,0	0,563	25,6	1,64	1 : 2,9	14,92	3,819
n. Pepton 1 % und Leucin 1 %	55	4,54	44,5	1,101	24,9	3,35	1 : 3,0	14,83	3,393
o. Leucin 1 % und Zucker 2 %	51	11,52	76,8	2,873	24,9	8,65	1 : 3,0	17,66	4,397
p. Eiweiss 1 % und Zucker 2 %	52	9,08	60,5	2,984	32,8	6,10	1 : 2,0	18,10	5,937

der Nährlösung die gleiche war — wohl einen allgemeinen Vergleichswerth beanspruchen, da die wichtigeren Factoren (Temperatur, Luftzutritt) möglichst gleich hergestellt wurden.

II.

Bei einer anderen früheren Versuchsreihe wurden Weinsäure und Zucker mit Albumin und Pepton bezüglich der Fettbildung in dem darauf gewachsenen Schimmel verglichen. Die Versuche[1]) waren folgende:

a) 500 Grm. Wasser, 5 weinsaures Ammon, 5 Weinsäure,
b) 500 Grm. Wasser, 50 Rohrzucker, 0,5 Phosphorsäure, 5 salpetersaures Kali; nach mehreren Wochen wurden noch 2 Grm. Salpetersäure zugesetzt,
c) 300 Grm. Wasser, 15 Rohrzucker, 3 weinsaures Ammon, 3 Weinsäure,
d) 300 Grm. Wasser, 3 Pepton, 2 Phosphorsäure,
e) 300 Grm. Wasser, 3 Albumin, 2 Phosphorsäure,
f) wie e, aber statt des gelösten wurde hier unlösliches Eiweiss verwendet.

Nach Ablauf von zwei Monaten wurde der gebildete Schimmel bei 100° getrocknet gewogen und der Gehalt an Fettsäuren bestimmt. Was Versuch c betrifft, so wurde eine Bestimmung der noch vorhandenen Weinsäure und des Zuckers angeführt, um festzustellen, von welchem Material in dieser Mischung mehr verbraucht wurde. Die Titration ergab, dass noch 0,80 Grm. Zucker vorhanden waren. Von Gährungs- und organischen Oxydationsproducten wurde nichts vorgefunden, wenigstens wurde auf Ameisensäure, Oxalsäure, Essigsäure, Buttersäure und Milchsäure vergeblich geprüft. Durch Ausschütteln einer angesäuerten eingedampften Portion mit Aether wurde eine sehr geringe Menge einer öligen, in Wasser schwer löslichen Substanz erhalten. Eine andere

---

[1]) Als Nährsalze dienten hierbei:
0,100 pCt. Dikaliumphosphat,
0,016 „ Magnesiumsulfat,
0,005 „ Chlorcalcium,
0,017 „ Ammonsulfat.

Probe des Filtrats zur Trockne verdunstet hinterliess beim Behandeln mit Wasser wenig einer bräunlichen unlöslich gewordenen N-haltigen Materie.

Bei Bestimmung der noch vorhandenen Weinsäure wurde ein Theil ($^1/_4$ des Filtrats) mit etwas Kalilösung behufs der Entfernung des Ammoniaks zur Trockne verdunstet, dann die wässrige Lösung mit Essigsäure genau neutralisirt und mit Chlorcalcium gefällt. Aus der erhaltenen Menge des bei 100° getrockneten weinsauren Kalks (0,242 Grm.) berechnete sich, dass die angewandte Weinsäure bis auf 0,767 Grm. theils zum Aufbau der Vegetation gedient, theils zu Kohlensäure und Wasser verbrannt worden war. Vergleicht man diese Menge mit den ursprünglich vorhandenen 5,49 Grm. (3 Grm. als freie Säure und 2,49 Grm. im Ammontartrat), so ergiebt sich, dass von der Weinsäure noch 13,9 pCt. vorhanden waren. Der Zucker war aber, obwohl anfangs in viel grösserer Menge vorhanden, bis auf 6 pCt. verzehrt worden.

Was Versuch f betrifft, so hatte sich in Folge der nur äusserst langsam vor sich gehenden Peptonisirung des unlöslichen Eiweisses nach 2 Monaten nicht mehr als 0,2 Grm. Schimmel gebildet. Dieser erwies sich äusserst fettarm. Ungelöstes Eiweiss war noch vorhanden 2,1 Grm.

Die bei diesen Versuchen erhaltenen Resultate sind aus folgender Tabelle ersichtlich.

Nährstoffe.	Erntegewicht.	Procentgehalt an Fettsäuren.
a. Weinsaures Ammoniak und Weinsäure	0,540	8,08
b. Zucker und Kaliumnitrat	1,448	7,12
c. Zucker, Weinsäure und Ammontartrat	2,301	12,35
d. Pepton	0,524	7,32
e. Albumin (gelöst)	0,531	8,79
f. Albumin (unlösliches)	0,200	0,53

III.

Um über den Grad der Fettbildung bei geringem Stickstoff- und steigendem Zuckergehalte der Nährlösung Aufschluss zu erhalten, wurden 6 Nährlösungen à 1 Liter mit gleichem Stickstoff- und Nährgehalt, aber steigenden Mengen Rohrzucker (1, 5, 10, 50, 100 und 150 Grm. auf 1 Liter) mit Schimmelsporen besät. Als Stickstoffquelle diente schwefelsaures Ammoniak und zwar 0,3 Grm. per Liter; die übrigen Nährsalze waren 2,0 Grm. Dicalciumphosphat, 0,3 Grm. schwefelsaure Magnesia und 0,1 Grm. Chlorcalcium. Ferner erhielt jede Flasche 0,9 Grm. Phosphorsäure zur Verhinderung der Spaltpilzentwicklung. Die nach 6 Wochen gewogenen Ernten bildeten keineswegs eine mit den Zuckermengen wachsende Reihe, sondern eine ziemlich unregelmässige; nämlich:

	Procente Zucker in der Nährlösung.	Erntegewicht.
a)	0,1	0,210
b)	0,5	0,305
c)	1,0	0,230
d)	5,0	0,772
e)	10,0	2,700
f)	15,0	2,215

Bei c und e ergab sich also eine viel geringere Ernte, als der wachsende Zuckergehalt erwarten liess, was davon herrührte, dass die Vegetation in den verschiedenen Kolben einen ungleichen Verlauf nahm. Diese beiden Ernten wurden auch weiter nicht berücksichtigt.

Was das Verhältniss des Erntegewichts zum verbrannten Zucker betrifft, so betrug bei a jenes Gewicht 34,3 pCt. des Totalverbrauchs[1]), bei f aber nur 8,8 pCt. Hier wurde also

---

[1]) Bei a wurde der Zuckergehalt durch Titration bestimmt, bei f durch Verdunstung von $^1/_{40}$ des Volums. Die Inversion des Rohrzuckers durch den Schimmelpilz geht verhältnissmässig sehr rasch vor sich. Eine 0,5 Grm. Trockensubstanz entsprechende Menge Schimmelrasen invertirte bei gewöhnlicher Temperatur in 18 Stunden 0,3 Grm. Rohrzucker (in einer 1proc. Lösung).

bei grösserer Concentration auch mehr Substanz für die Einheit des Erntegewichts verbrannt.

Bei der Bestimmung der Fettsäuren wurden die Ernten a und b vereinigt, da sonst die einzelnen Mengen für eine genaue Bestimmung etwas zu gering gewesen wären. Die Resultate waren:

0,505 Grm.	(a + b)	gaben	0,080 Grm.	Fettsäuren	= 15,84	pCt.
0,710 „	(d)	„	0,102 „	„	= 14,36	„
1,228 „	(f)	„	0,284 „	„	= 23,13	„

Der an Fett reiche Schimmel f war auch verhältnissmässig reich an Cellulose, denn der Stickstoffgehalt betrug nur 2,55 pCt., entsprechend 16 pCt. Eiweiss. Wenn der Gehalt an Aschenbestandtheilen und „Extractivstoffen" hoch angeschlagen wird, so muss die Cellulose hier noch an 50 pCt. betragen haben.

IV.

Um das Verhalten des Schimmels nach völligem Verbrauch der Nährlösung kennen zu lernen, wurden 3 Kolben mit 500 Ccm. einer 1proc. Albuminlösung[1]) beschickt und die Untersuchung nach verschieden langen Perioden vorgenommen. Die Ernte betrug nach 52 Tagen bei der ersten Flasche 0,861 Grm.[2]) In der Flüssigkeit fanden sich noch circa 15 pCt. des angewandten Albumins vor, welches in Pepton übergegangen war, ferner eine erhebliche Menge Ammoniak. Weder Harnstoff, noch Harnsäure liessen sich nachweisen, dagegen schienen geringe Spuren von Xanthin vorhanden zu sein.

Der Inhalt der zweiten Flasche wurde nach 86 Tagen abfiltrirt, das Erntegewicht betrug 0,864 Grm., und das Ei-

---

[1]) Das verwendete lösliche Hühnereiweiss wurde stets vor seiner Verwendung im fein gepulverten Zustande mit Chloroform behandelt, um es von Lecithin und Fett zu befreien.

[2]) Dieser Schimmel enthielt 7,57 pCt. Stickstoff, während ein auf einer aus Zucker (5 pCt.) und saurem Ammontartrat (6 pCt.) bestehenden Nährlösung gezogener nur 5,51 pCt. gab.

weiss, resp. das daraus gebildete Pepton war nun so gut wie völlig aus der Lösung verschwunden.

Die dritte Flasche wurde 106 Tage nach der Aussaat geprüft. Das Erntegewicht betrug nur 0,708 Grm., woraus sich im Vergleich mit der zweiten Flasche eine Abnahme ergiebt, welche wahrscheinlich der bereits eingetretenen Involution zuzuschreiben ist. Eine Bildung von salpetriger Säure oder Salpetersäure aus dem Ammoniak liess sich nicht nachweisen, ein Process, welchen nach Schlösing und Müntz manche Spaltpilzarten (wohl nur in neutraler oder alkalischer Flüssigkeit) zu Stande bringen. Es wäre möglich, dass die Schimmelpilze in geringem Maasse die Fähigkeit der Nitritbildung auch besässen, dann aber würde in den sauren Lösungen die gebildete salpetrige Säure auf das Ammoniak unter Zersetzung einwirken. Vielleicht beruht auf diesem Vorgang die Oxydation des Ammoniaks zu Stickstoff und Wasser, welche in geringem Grade bei den Schimmelpilzen statt hat.

V.

Um die bei der Involution vor sich gehende Aenderung der Zusammensetzung des Schimmels genauer zu verfolgen, wurde frischer, auf einer aus Eiweiss (1 pCt.) und Zucker (2 pCt.) bestehenden Nährlösung gewachsener Schimmelrasen in kleine Stücke zerschnitten und $^3/_4$ der Masse in verdünnte Phosphorsäurelösung von 1 pCt. Gehalt gelegt, während $^1/_4$ getrocknet und zur Analyse verwendet wurde; letzteres wog 1,456 Grm. 0,982 Grm. gaben 0,158 Grm. Fettsäure = 16,09 %. Da diese Fettsäure im Wesentlichen Oelsäure ist, so berechnet sich hieraus = 18,50 % neutrales Fett. — 0,474 Grm. gaben 0,228 Pt = 6,84 % N.

Nach 4 Wochen war der der Involution überlassene Schimmel in eine lockere weisse Masse verwandelt, der frühere compacte Rasen war in einzelne Fäden zerfallen und hatte nicht unerhebliche Mengen von Stoffen an die Flüssigkeit abgegeben, was aus der Bildung eines neuen Schimmelrasens an der Oberfläche hervorging. Dieser wurde abgenommen und vom alten Schimmel getrennt; letzterer

abfiltrirt, gewaschen und getrocknet wog nur noch 0,7475 Grm.

0,521 Grm. gaben 0,229 Grm. Fettsäure = 43,9 %, oder 50,54 % neutrales Fett.

0,2265 Grm. gaben 0,043 Grm. Pt = 2,69 % N.

Es ergiebt sich also hieraus unter Verlust von Eiweiss eine starke Anhäufung von Fett. — Der Schimmel hatte $^5/_6$ seines Gewichtes verloren und zeigte im Wesentlichen folgende Zusammensetzung:

	Vor der Involution.	Nach
Albumin	42,7	16,5
Fett	18,5	50,5
Cellulose[1])	38,8	33,0

Ueber das Atomgewicht des Antimons;

von

F. Kessler.

Meine Titrirmethode für Eisen, Arsen und Antimon führte mich[2]) bereits 1855 zu einem vorläufigen Atomgewicht Sb = 123,70 — reichlich fünf Einheiten niedriger als das bis dahin, nach Berzelius, allgemein geltende Sb = 129. Weitere Versuche, welche ich jedoch Ende 1855 abzubrechen genöthigt war, zeigten mir, dass die wahre Zahl noch niedriger liege. Inzwischen veröffentlichte Schneider[3]) 1856 die Resultate der Reduction eines natürlichen Schwefelantimons in Wasserstoffgas, woraus sich Sb = 120,3 ergeben hatte. Dexter[4]) dagegen fand 1857 durch Umwandlung

[1]) Incl. Extractiv- und Mineralstoffe.

[2]) Pogg. Ann. **95**, 204—225.

[3]) Daselbst **98**, 293—305.

[4]) Daselbst **100**, 563—578.

von Antimon in Dioxyd Sb = 122,33, Dumas[1]) durch Titriren von Chlorantimon mit Silber Sb = 122. Namentlich in Folge der Untersuchung von Dexter revidirte ich[2]) 1861 meine späteren Resultate, von welchen zwei nach der Titrirmethode angestellte Versuchsreihen mit Antimonoxyd und Antimon 122,16 resp. 122,34 ergeben hatten, während aus dem Titriren von Antimonchlorid Sb = 121,37, aus der Analyse desselben nach Chlor Sb = 124,35 folgte. Die beiden letzten, scheinbar widersprechenden Resultate zeigten sich aber vereinbar durch die Annahme einer nicht unwahrscheinlichen Verunreinigung des $SbCl_3$ durch Sb_2O_3, dessen Menge sich aus ihnen finden liess, woraus dann weiter Sb = 122,37 folgte. Somit stimmten meine späteren Resultate thatsächlich fast genau sowohl unter sich, als mit denen von Dexter überein.

Seit jener Zeit ist namentlich durch die Giessener Jahresberichte die Zahl Sb = 122 zur allgemeinen Annahme gelangt. Vor zwei Jahren indessen veröffentlichte J. P. Cooke[3]) in seiner „Revision of the atomic weight af antimony" mehrere Versuchsreihen, von welchen die vollständige Analyse von Chlorantimon nach Chlor und Antimon in 17, resp. 6 Versuchen zwar auf Sb = 122, dagegen die Synthese von Schwefelantimon, die Analyse von Brom- und Jodantimon nach Brom resp. Jod, die beiden letzten mit bedeutenden Schwankungen zwischen den einzelnen Resultaten, auf Sb = 120 führten. Eine nachträgliche Analyse von Chlorantimon, zweimal nach Chlor, einmal nach Antimon, welcher aber Cooke den Vorzug vor den früheren ertheilte, gab jedoch 0,2 % Chlor weniger und liess einen Rest von 0,2 % disponibel, welcher, von Cooke als Sauerstoff angenommen, nun das niedrigere Atomgewicht auch aus der Analyse des Chlorantimons zu bestätigen schien.

Dieser gegenwärtige Stand der Frage veranlasst mich,

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] **55**, 175.

[2]) Pogg. Ann. **118**, 134—155.

[3]) Proceedings of the American Academy of arts and sciences **13**, 1—71; im Auszug: Silliman [3] **15**, 41—49, 107—124.

hierdurch auf die Fehler aufmerksam zu machen, welche in mehrere dieser Untersuchungen sich eingeschlichen haben und welche kaum Jemandem auffallen möchten, der sich' nicht, wie ich, längere Zeit eingehend mit dem fraglichen Gegenstande beschäftigt hat.

I. Bezüglich der Arbeit von Schneider ist Folgendes zu bemerken:

1. Schneider führt als einzige Verunreinigung des von ihm verwendeten Antimonglanzes (von Arnsberg) Quarz an, hat dagegen die Abwesenheit von Kalk, Magnesia und Baryt, welche notorisch häufige Begleiter sind, nicht nachgewiesen.

2. Nach den Mittheilungen von v. Dechen[1]) 1855 kommt der Antimonglanz bei Arnsberg (Casparizeche zwischen Neutrop und Wintrop) in der Mitte von Kalklagern, begleitet von Kieselschiefer vor. v. Dechen, wie auch ein früherer Berichterstatter, Buff[2]) 1827, führen als mit dem Erze zusammen vorkommende Mineralien nur Kalkspath, Blende und Flussspath an, nicht aber Quarz, welchen Schneider in den von ihm benutzten Stücken ausgesucht haben will.

3. Der auf der Casparizeche angestellte Grubenbeamte, Hr. Norbert Müller, erklärte mir vor Kurzem persönlich, es seien ihm quarzige Einschlüsse in den daselbst geförderten Erzen in den 16 Jahren seiner dortigen Thätigkeit niemals vorgekommen. Dagegen ist Kalkspath, wie ich mich selbst überzeugte, fast überall beigemengt.

4. Gustav Rose hat mir früher auf dem königlichen Mineralien-Cabinet in Berlin selbst das Stück Arnsberger Antimonglanz, von welchem Schneider seine Proben erhalten hatte, ausgesucht und gezeigt, in meiner Gegenwart die in dem Stücke befindlichen, schon aus einiger Entfernung

[1]) Verhandlungen des naturhistorischen Vereins für Rheinland u. Westfalen **12**, 223 ff.; vgl. auch dessen geognostische Karte von Rh. u. W., wo sich Section Dortmund und Section Soest berühren, violett colorirte Schicht i^3 = Culm.

[2]) Karsten's Archiv **16**, 54—58.

sichtbaren Einschlüsse mit seinem Taschenmesser geprüft und für Kalkspath erklärt.

5. Ich habe zehnerlei Proben Arnsberger Antimonglanz, theils von mir selbst auf dem Hüttenwerke des Besitzers der Grube in den sechziger Jahren ausgelesen, theils von Bekannten mir zugeschickt, theils in öffentlichen Sammlungen befindlich, auf Kalk untersucht und in allen Kalk gefunden. Nach Abrechnung der durch Reagentien, Glas und Papier hineingekommenen Menge war der mindeste Betrag 0,25 % $CaCO_3$ und 0,12 % $MgCO_3$. In einer Probe, freilich schon mit blossem Auge sichtbar, waren 6,4 % $CaCO_3$ enthalten.

Hiernach ist es einigermaassen wahrscheinlich, dass die von Schneider sorgfältig ausgesuchten, für Quarz gehaltenen Einschlüsse nichts anderes als Kalkspath gewesen seien, dass aber auch der von ihm untersuchte Antimonglanz auch nach dem Aussuchen ausser der etwa darin vorhandenen, dann aber stets schwärzlich gefärbten quarzigen Bergart noch kohlensauren Kalk enthalten habe. Da aber beim Glühen in Wasserstoffgas bei Antimonschmelzhitze $CaCO_3$ 44 % CO_2, der Antimonglanz selbst nur 28,5 % verlor, so würde ohne Beimischung von $CaCO_3$ das Atomgewicht Sb höher ausgefallen sein. 1 % $CaCO_3$ macht 0,9 Differenz im Atomgewicht. Ausserdem ist auch der Glühverlust des Glases der Reductionsröhren nicht in Rechnung gebracht worden.

Das Atomgewicht Sb ist also von Schneider zu niedrig gefunden worden.

II. Die Fehler der Cooke'schen Arbeit sind nur aus dem Original (welches ich hier allein citire), nicht aus dem Auszuge, in welchem mehreres Wesentliche ausgelassen ist, vollständig zu entnehmen.

1. Die Synthesen von Sb zu Sb_2S_3 [1]) (auf nassem Wege) sind correct bis auf das, zur Zerstörung der occludirten Weinsteinsäure nöthige Erhitzen der rothen Modification resp. Ueberführung derselben (Conversion) in die graue. Die Conversion beginnt zwar bei 210°, vollendet sich aber dann

[1]) Proceedings etc., S. 18—37.

schnell unter bedeutender Wärmeentwicklung. Cooke nahm die Conversion, wie er glaubte, in reinem Wasserstoff vor. Dieser enthielt aber wahrscheinlich oxydirende Beimengungen. Hierfür spricht Folgendes.

a. Bei einer später angestellten, nur im Original mitgetheilten Versuchsreihe (Reductionen von Ag_2S in H) erfuhr Cooke unvorhergesehene Misserfolge dadurch, dass die zur Entwicklung des H dienende H_2SO_4 bedeutende Mengen von HNO_3 enthielt.[1]) Er sagt selbst, der Wasserstoff habe „wahrscheinlich eine Verbindung von Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel enthalten, wie wir sie in den Bleikammerkrystallen kennen, und welche alle Reinigungsapparate passirte." (!) Nach bekannten Reactionen wird es Stickstoffoxydul gewesen sein. Da aber Cooke hier erst auf die Verunreinigung seiner Schwefelsäure aufmerksam wurde, so ist es fast selbstverständlich, dass er zu den früheren Wasserstoffentwicklungen eben so unreine Säure verwandte, dass also sein Sb_2S_3 während der Conversion der oxydirenden Wirkung des N_2O ausgesetzt, förmlich geröstet wurde.

b. Dass diese Röstung aber mit Gewichtszunahme verbunden war, ergiebt sich aus den, nur im Original und auch nur für zwei Versuche mitgetheilten „Details" zu den Synthesen.[2]) Diese geben u. A. den Destillationsverlust der Weinsteinsäure beim Erhitzen von 130° bis zu Ende der Conversion $= \alpha$, so wie den Kokerückstand $= \beta$. Die Kokeausbeute der Weinsteinsäure, $\frac{\beta}{\alpha + \beta}$, berechnet sich dann in Versuch 11 auf 52 %, in Vers. 13 auf 75 %, während Weinsteinsäure 32 % Kohlenstoff enthält, also noch viel weniger — höchstens wohl die Hälfte — Koke geben kann. Dieses Paradox ist nicht anders zu erklären, als dass der Gewichtsabnahme eine Zunahme zur Seite gestanden hat, dass also das Sb_2S_3 in der Conversion eine Röstung erfahren hat. Diese war aber möglich in dem unreinen Wasserstoffgase, also sind diese, mithin auch alle anderen in dieser

[1]) Proceedings etc. S. 49.
[2]) Daselbst S. 31—35.

Reihe erhaltenen Mengen Sb_2S_3 zu hoch gefunden, das daraus resultirende Sb = 120,3 zu niedrig.

2. Die Analysen des Chlor-, Brom- und Jodantimons nach den Metalloiden — nach Sb wurde nur das $SbCl_3$ analysirt — sind bis auf eine (Chlor No. 17) mit einem Fehler behaftet, den Cooke[1]) erst am Schlusse seiner ganzen Untersuchung entdeckt. Die Silberniederschläge waren nämlich, mit obiger Ausnahme, erzielt durch directes Fällen der weinsteinsauren Lösungen der Antimonhaloide mit $AgNO_3$. Hierbei war augenscheinliche Gefahr, dass die Niederschläge das sehr schwer lösliche $AgSbOC_4H_4O_6$ occludirten. Diesen Fehler imputirt Cooke aber nur den Chlorbestimmungen, welche Sb = 122 gaben, während derselbe den Brom- und Jodbestimmungen, welche Sb = 120 gaben, nicht angerechnet wird. Cooke entkräftet dann die früheren 16 Chlorbestimmungen durch 2 neue, aus einem mehrere Monate im Exsiccator aufbewahrten $SbCl_3$, wo er durch nicht überschüssiges $AgNO_3$ die Occlusion von $AgSbOC_4H_4O_6$ zu vermeiden glaubt, und findet auch 0,2 % Chlor weniger wie früher.[2]) Mittelst einer hinzutretenden Antimonbestimmung in selbigem $SbCl_3$, wo aus dem Sb_2S_3 schon das Antimon nach Sb = 120 berechnet ist, obgleich das Sb_2S_3 diesmal in CO_2 convertirt war, ergiebt sich dann in dem untersuchten $SbCl_3$ 0,2 % Rest, welcher, für Sauerstoff erklärt, nun auch aus der letzten Analyse des Chlorantimons Sb = 120 resultiren lässt. Hierbei vergisst Cooke gänzlich, dass die letzte der früheren Chlorbestimmungen (No. 17), wo das Antimon vorher abgeschieden war, also keine Occlusion von $AgSbOC_4H_4O_6$ möglich war, nicht 0,2 %, sondern nur 46,654 — 46,630 = 0,024 % Chlor weniger, als die mit demselben Material (f = g) angestellten (No. 14—16) und angeblich mit Occlusion behafteten Versuche gegeben hatte.

War aber früher das Chlor wirklich zu hoch gefunden, so müssen auch Brom und Jod in den entsprechenden Antimonverbindungen zu hoch gefunden worden sein. Wenn

[1]) Proceedings etc., S. 69.

[2]) Vergl. Proceedings etc., S. 40 und S. 70.

man das Antimon, wie dies von Cooke bei den Brom- und Jodbestimmungen thatsächlich geschah, nur aus dem Rest berechnet, so entspricht einem Fehler von eins pro mille Chlorsilber ein Fehler von — 0,23 im Atomgewicht Sb. Für Brom- und Jodsilber ist derselbe Fehler beziehungsweise — 0,36 und — 0,50. Wenn aber das gefundene Chlor durch die Occlusion scheinbar von 46,4 auf 46,6% stieg, so muss das Chlorsilber 4,3‰ $AgSbOC_4H_4O_6$ occludirt haben; und war das von Cooke dargestellte Brom- und Jodsilber in demselben Maasse verunreinigt, so ist dadurch das Atomgewicht Sb aus dem $SbBr_3$ um 1,55, aus dem SbS_3 um 2,15 zu niedrig gefunden worden. Die beiden letzten Reihen hören also damit auf, das niedrige Atomgewicht Sb = 120 zu stützen.

3. Das Vorhandensein von 0,2% Sauerstoff in dem von Cooke analysirten $SbCl_3$ (wenn wir davon absehen, dass sie angezogenes Wasser gewesen sein können) ist nur durch eine grosse Sicherheit der Chlor- sowohl, als der Antimonbestimmungen zu verbürgen. Die sechs früheren Bestimmungen von Sb in $SbCl_3$ differiren aber unter sich um 0,3 auf 100 $SbCl_3$.[1]) Es ist also eine äusserst schwache Garantie für die Existenz jener 0,2% Sauerstoff vorhanden, welche nach den in 1 und 2 aufgeführten Argumenten noch als einzige Stütze für Sb = 120 übrig geblieben wären.

4. Die von Cooke adoptirte Darstellungsweise des $SbBr_3$ resp. SbS_3 durch Vereinigung der Bestandtheile mittelst CS_2 schliesst die Möglichkeit nicht aus, dass dieselben durch SBr_2 oder SJ_2, deren Abwesenheit nicht dargethan ist, verunreinigt waren. Eine derartige Beimengung musste ebenfalls Sb zu hoch ergeben.

Nach allem diesem liefert Cooke keinen überzeugenden Beweis für Sb = 120, vielmehr vereinigt sich alles zu der Wahrscheinlichkeit eines höheren Werthes.

III. Der Bestimmung des Atomgewichts Sb von Dumas wird seitens Cooke vorgeworfen, das von ihm verwandte $SbCl_3$ sei oxydhaltig gewesen. Dumas erhitzte aber

[1]) Proceedings etc., S. 42.

alle die von ihm untersuchten Chloride, welche von Wasser (auch in höherer Temperatur) zersetzt werden, in Chlorwasserstoff. Eine Verunreinigung mit Oxyd ist also hier mit noch viel geringerer Wahrscheinlichkeit anzunehmen, als bei dem nur durch fractionirte Destillation gereinigten $SbCl_3$.

Dagegen könnte bei Dumas die Occlusion von $AgSbOC_4H_4O_6$ als Fehler gewirkt haben. In dieser Beziehung habe ich in mehreren Versuchen verglichen, um wie viel das AgCl aus Lösungen mit constantem Chlorgehalt niedergeschlagen differirt, je nachdem eine dem Cl äquivalente Menge Sb, d. h. Cl_3 : Sb, und die nöthige Weinsteinsäure zugegen ist oder nicht. Bei 0,4 Grm. Antimon in 300 Ccm. erhielt ich im Durchschnitt 1,25 AgCl pro Mille AgCl mehr. Dies entspricht einem Fehler im Atomgewicht Sb von — 0,29. Unter der Voraussetzung, dass die Concentration der Flüssigkeiten bei Dumas analog war, dürfte daher die von ihm gefundene Zahl von 122 auf 122,9 zu erhöhen sein.

IV. Den Bestimmungen von Dexter ist vorgeworfen: 1. von Schneider, dass die Substanzmengen „allerdings nur“ [1]) im Verhältniss 1 : 2 variirt hätten. Ordnet man aber die Versuche nach der Substanzmenge, so findet man, dass die aus jedem einzelnen Versuche berechneten Zahlen für Sb höchstens von + 0,14 und — 0,10, und zwar ganz regellos, um das Mittel schwanken, sogar das aus dem Versuch mit der grössten Menge berechnete Sb genau gleich dem Mittel wird. Es ist also nicht einzusehen, wieso bei Anwendung grösserer Mengen, die übrigens, wie Schneider selbst eingesteht, schwieriger zu behandeln sind, eine noch unbekannte Fehlerquelle zur Perception hätte kommen sollen.

2. Cooke, wie auch Schneider behaupten, man könne SbO_2 nicht auf eine Verunreinigung mit Sb_2O_3 prüfen. Dexter beobachtete aber in wenigen seiner Versuche eine Verflüchtigung von Sb_2O_3 wegen vorhergegangener mangelhafter Oxydation durch HNO_3. Hier würde das Gewicht

[1]) Ann. der Phys. 5, 268. — Dies. Journ. [2] 18, 405.

des Rückstandes Sb = 122,9 resp. 123 ergeben haben. Diese Versuche wurden von der Berechnung ausgeschlossen. Man darf aber wohl annehmen, dass bei den übrigen (15) Versuchen, wo eine solche Verflüchtigung nicht wahrgenommen wurde, und welche so gut unter sich übereinstimmten, auch wirklich alles Sb in SbO_2 verwandelt war.

Gegen die Dexter'sche Bestimmung ist also im Grunde genommen nichts von Gewicht einzuwenden.

V. Gegen meine Untersuchung sind zwar keine directen Einwände vorgebracht worden, namentlich ist dieselbe von Hrn. Schneider völlig mit Stillschweigen übergangen worden. Man könnte aber Zweifel gegen die Genauigkeit der von mir befolgten Methode (abgesehen von solchen, die ich[1]) bereits früher widerlegte) erheben aus der von Dexter und auch von Cooke aufgestellten Behauptung, die Bläuung des Jodkleisters durch Antimonchlorid rühre her von einem Gehalte des $SbCl_3$ an $SbCl_5$, welches letztere sofort durch den Sauerstoff der Luft entstehe. Folgender Versuch beweist die Unrichtigkeit dieser Behauptung. Man löse 75 Mgrm. Sb_2O_3 in 10 Ccm. Salzsäure von 1,19 spec. Gew. und verdünne auf 100 Ccm., so wird diese Lösung den Jodkaliumkleister sofort stark bläuen; während dieselbe Lösung, mit ihrem gleichen Volum Wasser versetzt, den Jodkaliumkleister gar nicht bläut, auch wenn sie (concentrirt oder verdünnt) Tage lang an der Luft gestanden hat. Wohl aber tritt die Bläuung auch bei der verdünnten Lösung sofort ein, wenn man die concentrirte oder die verdünnte Lösung vorher mit einigen Tropfen Zehntel Permanganatlösung (von welcher 10 Ccm. bis zum Hervortreten der Farbe in der Antimonlösung erforderlich sind) versetzt hat. Die Bläuung des Jodkaliumkleisters durch das ursprüngliche concentrirte Antimonchlorür rührt also nicht von einem durch den Sauerstoff der Luft erworbenen Gehalte derselben an $SbCl_5$ her, und die $SbCl_3$-Lösung oxydirt sich auch nicht durch den Sauerstoff der Luft.

---

[1]) Pogg. Ann. **121**, 615—623.

Dass letzteres nicht der Fall sei, habe ich auch quantitativ nachgewiesen. 50 Ccm. Fünftel-Antimonlösung (pro Liter 15 Grm. Sb_2O_3 und 300 Ccm. Salzsäure von 1,19 spec. Gew.) mit grosser Oberfläche eine Woche lang der Luft ausgesetzt, vorher und nachher je doppelt und nach drei verschiedenen Titrirmethoden untersucht — also im Ganzen 12 Versuche — zeigten bei ca. 100 Ccm. Verbrauch von K_2CrO_4- resp. $KMnO_4$-Lösung im Ganzen eine Schwankung von höchstens 0,08 Ccm. nach beiden Seiten.

Der Sauerstoff der Luft kann also die Richtigkeit meiner Versuche nicht beeinträchtigt haben, d. h. ich kann in Folge einer oxydirenden Wirkung desselben nicht zu wenig gewogenes Oxydationsmittel und also das Atomgewicht Sb nicht zu hoch gefunden haben.

Von den fünf verschiedenen grösseren hier in Betracht gezogenen Arbeiten haben sich demnach als anfechtbar erwiesen: 1. die Bestimmung von Schneider wegen des reinem Antimonglanz beigemengten Kalkspaths; 2. die Untersuchung von Cooke: a. wegen Oxydation des Sb_2S_3 in unreinem Wasserstoff, b. wegen Occlusion von $AgSbOC_4H_4O_6$ in Chlor-, Brom- und Jodsilber, c. wegen wahrscheinlicher Wasseranziehung des später analysirten $SbCl_3$, und wegen möglicher Verunreinigung des $SbBr_3$ und SbJ_3.

Dagegen führt 3. die Untersuchung von Dumas mittelst einer wohl statthaften Correction auf Sb = 122,29; 4. die von Dexter ohne alle Correction giebt Sb = 122,33, und 5. meine drei Versuchsreihen geben im Mittel Sb = 122,29. Man darf deshalb unbedenklich Sb = 122,3 setzen, welche Zahl sich auf 122 abrundet, wenn man, nach Stas, H = 1 und O = 15,96 anstatt H = 1,0025 und O = 16 setzt.

Bochum, im April 1879.

Ueber die Producte der Reaction von Chlorkohlensäureäther auf einige Aminbasen;

von

Dr. L. Schreiner.

Lässt man eine starke wässrige Lösung von Methylamin nach und nach in kleinen Mengen in Chlorkohlensäureäthyläther einfliessen, so tritt anfangs eine sehr heftige Reaction ein, die durch Abkühlung gemässigt werden muss; aber sehr bald lässt die Heftigkeit der Einwirkung nach und nun sieht man, wie sich unter schwacher Grünlichfärbung des Gemenges ölige Tropfen ausscheiden, welche sich mehr und mehr ansammeln und zuletzt eine vollständig gesonderte Schicht bilden, die auf einer anderen, schwereren schwimmt. Die untere Schicht ist eine wässrige Lösung von salzsaurem Methylamin, während die obere wesentlich Methylamidoameisensäureäther darstellt. Derselbe siedet nach mehrfacher Destillation und Fractionirung der abgehobenen Flüssigkeit constant bei 170°, und stellt dann eine farblose, neutral reagirende und nicht unangenehm ätherisch riechende Flüssigkeit dar, die, leichter als Wasser, in diesem nur in geringer Menge, aber ohne Zersetzung löslich ist, und die selber in reinem Zustande kein salzsaures Methylamin auflöst.

Beim Kochen mit kaustischen Alkalien und Aetzbarytlösung zerfällt der Aether in Alkohol, Kohlensäure und Methylamin, so dass es auf solche Weise nicht möglich ist, die hypothetische Methylamidoameisensäure zu isoliren. Kohlensaure Alkalien, desgleichen Bleioxydhydrat und Kupferoxydhydrat wirken dagegen gar nicht auf ihn ein.

Die ausgeführten Analysen ergaben folgende Resultate:

1) 0,3342 Grm. lieferten, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,5699 Grm. Kohlensäure und 0,2678 Grm. Wasser.

2) 0,3525 Grm. lieferten 0,6038 Grm. Kohlensäure und 0,2790 Grm. Wasser.

3) 0,2075 Grm. gaben 0,3568 Grm. Kohlensäure und 0,1667 Grm. Wasser.

4) 0,3044 Grm. lieferten an gasförmigem Stickstoff 36,62 Ccm. bei 0,728 Mm. Druck und 8° Temp.

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\} N.COOC_2H_5.$$

	Berechnet.		Gefunden.			
			1.	2.	3.	4.
C_4	48	46,60	46,50	46,72	46,88	—
H_9	9	8,73	8,72	8,79	8,94	—
O_2	32	31,07	—	—	—	—
N	14	13,60	—	—	—	13,76
	103	100,00				

Auf analoge Weise wie der eben beschriebene Aether wurden auch noch der Aethyl- und der Propylamidoameisensäureäther, desgleichen die entsprechende Dimethylverbindung dargestellt. Während, wie oben bemerkt,

der Methylamidoameisensäureäther bei 170°, siedet
der Aethylamidoameisensäureäther „ 175°—176°,
der Propylamidoameisensäureäther „ 186°,
der Dimethylamidoameisensäureäther „ 139°—140°.

Von allen vier Körpern wurde je eine Dampfdichtebestimmung gemacht, und zwar nach Victor Meyer's vortrefflicher Luftverdrängungsmethode.

1. Versuch.

Methylamidoameisensäureäther.

Es ergaben 0,0331 Grm. Substanz an verdrängter Luft 10,4 Ccm., gemessen bei 10° und 0,734 Mm. Druck.

Dampfdichte:

Berechnet.	Gefunden.
3,56	3,52

2. Versuch.

Aethylamidoameisensäureäther.

0,0485 Grm. Substanz gaben Luft 12,0 Ccm. bei 10° und 0,728 Mm. Druck.

Dampfdichte.

Berechnet.	Gefunden.
4,05	4,04

3. Versuch.

Propylamidoameisensäureäther.

0,0346 Grm. ergaben Luft 7,8 Ccm. bei 10° Temper. und 0,728 Mm. Druck.

Dampfdichte.

Berechnet.	Gefunden.
4,53	4,60

4. Versuch.

Dimethylamidoameisensäureäther.

0,1090 Grm. Substanz gaben Luft 24,702 Ccm. bei 9° und 0,726 Mm. Druck.

Dampfdichte.

Berechnet.	Gefunden.
4,05	4,01

An den mitgetheilten Thatsachen fällt auf: 1) dass alle vier neuen Verbindungen bei gewöhnlicher Temperatur Flüssigkeiten darstellen, während doch die Urethane feste, gut krystallisirende Körper sind; und 2) dass der Dimethylamidoameisensäureäther einen niedrigeren Siedepunkt zeigt, nicht allein als die Aethyl- und die Propylverbindung, sondern selbst als der Monomethylamidoameisensäureäther. Es erinnert diese Erscheinung an andere bekannte Thatsachen, die ich in einer früheren Arbeit[1]) bereits besprochen habe.

Tübingen, Schlosslaboratorium, im November 1879.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **197**, 1—26.

Ueber einige Aethylenderivate des Phenols und der Salicylsäure;

(vorläufige Mittheilung)

von

A. Weddige.

Aethylendiparanitrophenol,

$$C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4NO_2\end{cases},$$

entsteht durch Erhitzen von Paranitrophenolnatrium mit Aethylenbromid auf 140°. Die Substanz, unlöslich in Wasser, wird von heissem Alkohol aufgenommen und scheidet sich beim Erkalten in kleinen Krystallnadeln ab, welche bei 142° bis 143° schmelzen. Bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure geht die Verbindung in eine Base, voraussichtlich $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NH_2\\OC_6H_4NH_2\end{cases}$, über, welche aus heissem Alkohol in röthlich gefärbten Nadeln krystallisirt. Das Aethylendiparanitrophenol ist nicht die einzige, bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Paranitrophenolnatrium entstehende Verbindung; es bildet sich ausserdem ein in Alkohol sehr leicht löslicher Körper, welcher nach einer Brombestimmung als Bromäthylparanitrophenol, $C_6H_4\begin{cases}NO_2\\OC_2H_4Br\end{cases}$, anzusehen ist. Derselbe krystallisirt in schwach gelb gefärbten grossen Tafeln und schmilzt bei 62°—63°. Beim Erhitzen seiner alkoholischen Lösung mit Paranitrophenolnatrium entsteht das bei 142°—143° schmelzende Aethylendiparanitrophenol.

Aethylendiorthonitrophenol und das dem Bromäthylparanitrophenol entsprechende Bromproduct wurden auf analogem Wege aus Orthonitrophenolkalium dargestellt. Die erste Verbindung ist ebenfalls schwer löslich in Alkohol und schmilzt bei 162°—163°. Sie liefert eine in röthlich gefärbten Blättchen krystallisirende Base, deren Schmelzpunkt

bei 127°—128° liegt. Bei der Einwirkung von chromsaurem Kali wird die Base in einen violetten Farbstoff umgewandelt; beim Kochen mit Essigsäure entsteht ein in Alkohol sehr schwer lösliches krystallinisches Product, welches von Alkalien nicht zersetzt wird. Das Bromäthylorthonitrophenol ist leicht löslich in Alkohol, schmilzt bei 38°—40° und bleibt nach dem Schmelzen sehr lange flüssig.

Aethylendisalicylsäureäthyläther,

$$C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4CO_2C_2H_5\\OC_6H_4CO_2C_2H_5\end{cases},$$

wird durch Erhitzen von Aethylsalicylsäurenatrium und Aethylenbromid auf 120°—130° erhalten. Der Aether scheidet sich aus Alkohol in dicken Blättchen ab, welche bei 96°—97° schmelzen. Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird das Kaliumsalz der Aethylendisalicylsäure gebildet, welches mit Schwefelsäure die

Aethylendisalicylsäure,

$$C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4CO_2H\\OC_6H_4CO_2H\end{cases},$$

liefert. Dieselbe ist ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung in langen seideglänzenden Nadeln, welche bei 151°—152° schmelzen. Bei stärkerem Erhitzen wird sie zersetzt.

Ich beabsichtige, das Verhalten der hier beschriebenen Substanzen genauer zu studiren und die Untersuchung auf das Metanitrophenol, die anderen Orthosäuren, die mehrere Hydroxyle enthaltenden Benzole, so wie auf die aus den Bromäthylnitrophenolen darstellbaren Aethylenverbindungen mit ungleich substituirten Benzolen auszudehnen.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, December 1879.

Zur Kenntniss des Cyanamids;

von

Dr. Gustav Prätorius-Seidler.

Die Ansichten über die chemische Constitution des Cyanamids gehen noch heutzutage aus einander.

Nachdem Cloëz und Cannizzaro[1]) das Cyanamid aus Chlorcyan und Ammoniak rein dargestellt hatten, ist das Cyanamid Gegenstand noch zahlreicher anderer Untersuchungen gewesen.

So verwandte es Strecker[2]) zur Synthese des Glycocyamins, Volhard[3]) zu der des Kreatins, Erlenmeyer[4]) zur Darstellung des chlorwasserstoffsauren Guanidins, Drechsel[5]) endlich gewann aus Natriumcyanamid und Monochloressigsäureäthyläther die interessante Melidoessigsäure.

Auch weiterhin sind die chemischen und physikalischen Eigenschaften desselben von Drechsel[6]) genau untersucht worden. — Derselbe ging hauptsächlich darauf aus, Abkömmlinge des Cyanamids mit Säureradicalen darzustellen, um auf diese Weise Einblick in die Constitution des Cyanamids zu bekommen; dies ist ihm jedoch zunächst ebenso wenig gelungen, wie es Nencki[7]), Pike[8]) und Gerlich[9]) geglückt ist, Cyanamide mit Säureradicalen rein darzustellen.

Erst Mertens[10]) erhielt Abkömmlinge des Cyanamids mit Säureradicalen, in denen ein oder zwei Wasserstoffatome

---

[1]) Compt. rend. **32**, 62.
[2]) Daselbst **52**, 1212.
[3]) Sitzungsber. d. Münch. Akad. 1868, II, 472.
[4]) Ann. Chem. Pharm. **146**, 258.
[5]) Dies. Journ. [2] **11**, 332.
[6]) Daselbst [2] **11**, 301.
[7]) Ber. Berl. chem. Ges. **6**, 905.
[8]) Daselbst **6**, 1107.
[9]) Dies. Journ. [2] **13**, 343.
[10]) Daselbst [2] **17**, 1.

des Cyanamids substituirt waren. Er verwandte zu seinen Versuchen durchgehends Natriumcyanamid und die betreffenden Säureanhydride. Die Reaction verlief so, dass z. B. Essigsäureanhydrid und Natriumcyanamid Natriumacetylcyanamid, essigsaures Natron und Cyanamid lieferten. — Die Frage, ob das Cyanamid als cyanirtes Ammoniak:

$$\left.\begin{matrix} CN \\ H_2 \end{matrix}\right\} N,$$

oder als Carbodiimid:

$$\left.\begin{matrix} NH'' \\ NH'' \end{matrix}\right\} C$$

aufzufassen sei, lässt Mertens' Arbeit unbeantwortet.

Ich hatte es mir zur Aufgabe gestellt, im Anschluss an die Erlenmeyer'sche Synthese des chlorwasserstoffsauren Guanidins aus Chlorammonium und Cyanamid, aus chlorwasserstoffsaurem Hydroxylamin und Cyanamid das chlorwasserstoffsaure Oxyguanidin darzustellen und dieses einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen.

Wennschon mir der erste Theil meiner Aufgabe geglückt ist, so stiess ich doch bei weiterem Verfolg derselben auf so bedeutende Schwierigkeiten, dass ich beschloss, ferner die Einwirkung des Cyanamids auf organische Säurehydrate zu studiren.

Zuvor will ich einige wenige Worte über die Darstellungsmethoden des Cyanamids vorausschicken.

A. W. Hofmann[1]) versuchte dasselbe zuerst durch Entschwefeln von Sulfoharnstoff darzustellen, ein Versuch, welcher, da Hofmann die Eigenschaften des Cyanamids, sich in wässriger Lösung leicht zu polymerisiren, nicht kannte, an dieser Eigenthümlichkeit scheiterte.

Erst Baumann[2]) erkannte die Verhältnisse richtig, und zwar vermied er die Polymerisation dadurch, dass er die Entschwefelung des Sulfoharnstoffs in absolut alkoholischer Lösung vornahm. In der That erhielt er bei diesem Process reines Cyanamid.

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **2**, 602.

[2]) Daselbst **6**, 1376.

Nach ihm gab Volhard[1]) die Bedingungen an, unter welchen man die Polymerisirung des Cyanamids auch beim Entschwefeln des Sulfoharnstoffs in wässriger Lösung vermeiden kann; er setzte nämlich der wässrigen Lösung des Cyanamids beim Eindampfen einige Tropfen Essigsäure zu.

Obwohl Drechsel bei seinen Untersuchungen über Cyanamid dieser Darstellungsmethode den Vorzug vor der Baumann'schen gegeben hat, macht er doch bei Beschreibung derselben folgende Bemerkung[2]):

„Beim Eindampfen auch der mit Essigsäure versetzten Lösung bildet sich stets etwas Dicyandiamid, namentlich wenn die Flüssigkeit eine gewisse Concentration erreicht hat, so dass man unter Umständen fast nur den polymeren Körper erhält."

Ganz die gleiche Beobachtung machte auch ich bei der erwähnten Darstellung des Cyanamids, so dass die Ausbeuten häufig zwischen 20—35 % schwankten.

Ich wandte mich deshalb wieder dem Baumann'schen Verfahren zu, welches mir vortreffliche Resultate lieferte.

Bei der Verarbeitung von zwei Kilogramm reinen Sulfoharnstoffs erhielt ich im Durchschnitt ziemlich constant 36 bis 38 Procent reinen Cyanamids. Diese Ausbeute ist ihrer Verlässlichkeit und Ausgiebigkeit wegen wohl dazu angethan, der Baumann'schen Darstellungsmethode den Vorzug vor der Volhard'schen zu geben.

Die jüngst von Drechsel[3]) beschriebenen zwei neuen Bildungsweisen des Cyanamids sind höchst interessant, aber noch nicht in das Stadium getreten, dass dieselben die bisher üblichen Darstellungsmethoden verdrängen könnten. Drechsel erhielt nämlich einmal beim Zusammenschmelzen von cyansaurem Kali und Natriumamid Kaliumnatriumcyanamid, $KNaCN_2$, das andere Mal aus carbaminsaurem Kalk und Strontian Calciumcyanamid, $CaCN_2$, und Strontiumcyanamid, $SrCN_2$.

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **7**, 100.
[2]) Dies. Journ. [2] **11**, 298.
[3]) Daselbst **16**, 201.

Einwirkung von Cyanamid auf chlorwasserstoffsaures Hydroxylamin.

Wie schon oben bemerkt, stellte Erlenmeyer[1]) zuerst aus Cyanamid und Chlorammonium das chlorwasserstoffsaure Guanidin dar. Er erwärmte das aus Chlorcyan und alkoholischem Ammoniak erhaltene Gemisch von Cyanamid und Chlorammonium in zugeschmolzenen Röhren auf 100° und fand beim Oeffnen derselben nur chlorwasserstoffsaures Guanidin darin vor.

Dieser Versuch veranlasste mich, die Einwirkung von Cyanamid auf chlorwasserstoffsaures Hydroxylamin zu studiren und zu sehen, ob es mir auf diese Weise gelänge, ein Oxyguanidin zu erhalten. Obgleich diese Reaction nicht so glatt wie die Erlenmeyer'sche verlief, so erhielt ich doch ziemlich analoge Resultate.

Bevor ich zur Beschreibung dieser Synthese selbst übergehe, möchte ich über die Darstellung des chlorwasserstoffsauren Hydroxylamins noch einige Worte vorausschicken. — Zuerst versuchte ich dasselbe nach der Lossen'schen[2]) Vorschrift durch Reduction von Salpetersäureäthyläther darzustellen; die Resultate waren aber so wenig befriedigend, dass ich schliesslich der Vorschrift von Preibisch[3]) den Vorzug gab, und zwar erhielt ich bei Anwendung folgender Verhältnisse die beste Ausbeute: Ich destillirte nach der Angabe von Kolbe[4]) eine aus 100 Grm. mit kohlensaurem Natron genau neutralisirte Monochloressigsäure und 300 Grm. salpetrigsaurem Natron bestehende wässrige Lösung zur Hälfte ab, trennte das bei dieser Destillation erhaltene Nitromethan vom Waschwasser und destillirte dieses zur weiteren Gewinnung von Nitromethan noch zwei Mal. Ich erhielt so

[1]) Ann. Chem. Pharm. **146**, 258.

[2]) Daselbst Suppl. **6** (1868).

[3]) Dies. Journ. [2] **7**, 480 und **8**, 309. Vergl. auch V. Meyer, Ann. Chem. Pharm. **171**, 54 und **180**, 164.

[4]) Daselbst [2] **5**, 427.

25—28 Grm. Nitromethan, welches nun in zugeschmolzenen Röhren mit dem doppelten Volum Chlorwasserstoffsäure auf 100° erhitzt wurde. Nach dem Erkalten der Röhren, in denen nur bisweilen hoher Druck vorhanden war, schied sich das chlorwasserstoffsaure Hydroxylamin in prachtvollen, manchmal zolllangen Krystallen ab, welche durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbade von der überschüssigen Chlorwasserstoffsäure befreit und ein Mal umkrystallisirt wurden.

Diese Vorschrift, welche eine Ausbeute von 18—20 Grm. chlorwasserstoffsauren Hydroxylamins liefert, hat vor der Lossen'schen den grossen Vortheil der Zeitersparniss voraus und giebt gleich ein chemisch reines Product.

73,4 Grm. des so erhaltenen chlorwasserstoffsauren Hydroxylamins erwärmte ich mit 35 Grm. Cyanamid in absolut alkoholischer Lösung so lange auf dem Wasserbade, bis die Reactionen von Cyanamid auf salpetersaures Silber (Cyanamidsilber) einerseits und die des chlorwasserstoffsauren Hydroxylamins auf alkalische Kupferlösung (Kupferoxydul) andrerseits nicht mehr sichtbar waren. Ich engte die Lösung hierauf ein und liess unter dem Exsiccator krystallisiren. Die so erhaltenen, bei 80° getrockneten Kryställchen gaben bei der Chlorbestimmung folgendes Resultat:

0,2557 Grm. Substanz, in Wasser gelöst und mit salpetersaurem Silber gefällt, gaben 0,495 Grm. AgCl = 47,88 % Cl.

Die Formel $CN_3H_5O.HCl$ verlangt jedoch nur 31,83 % Cl.

War hier chlorwasserstoffsaures Oxyguanidin entstanden, so musste es durch Nebenproducte verunreinigt sein; in der That stimmte das obige Resultat ziemlich auf ein Gemisch von $CN_3H_5O.HCl + 2NH_4Cl$, welches 48,74 % Cl enthält. Um die Gegenwart von Chlorammonium in diesem Gemisch nachzuweisen, löste ich einen Theil desselben in absolutem Alkohol und fällte mit alkoholischem Platinchlorid. Hierbei schied sich eine nicht unbedeutende Menge Platinsalmiak aus. Ich löste nun die übrige Quantität des Salzgemisches in absolutem Alkohol und setzte eine äquivalente Menge alkoholischen Platinchlorids zu; dann filtrirte ich den gebildeten Platinsalmiak ab und concentrirte die noch über-

schüssiges Platinchlorid enthaltende Lösung im Exsiccator. Aus derselben krystallisirten, allerdings erst nach Verlauf mehrerer Monate, prachtvolle rubinrothe Prismen, deren Analyse mit der Formel $[CN_3H_5O.HCl]_2.PtCl_4$ übereinstimmte.

1) 0,37 Grm. Substanz gaben 0,13 Grm. Pt.

2) 0,1725 Grm. Substanz, in Wasser gelöst und mit salpetersaurem Silber gefällt, lieferten 0.2665 Grm. AgCl.

3) 0,2513 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,0412 Grm. CO_2 und 0,05 Grm. H_2O.

4) 0,2187 Grm. Substanz lieferten 28 Ccm. N. (Temp. = 9°; Bar. = 746 Mm.)

		Berechnet.			Gefunden.
C_2	=	24	=	4,26	4,46
N_6	=	84	=	14,93	15,11
H_{12}	=	12	=	2,13	2,20
O_2	=	32	=	5,68	—
Cl_6	=	213	=	37,87	38,21
Pt	=	197,4	=	35,09	35,13
		562,4	=	99,96	

Das chlorwasserstoffsaure Oxyguanidinplatinchlorid ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich. Der Schmelzpunkt desselben ist nicht zu fixiren, da es bei 130° bereits anfängt, sich langsam zu zersetzen, während es sich zwischen 170° und 180° unter Ausgabe von Chlorwasserstoffsäure und Chlorammoniumnebeln vollständig spaltet. Am besten wird es im Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt, weil die geringste Feuchtigkeit langsame Zersetzung, unter Ausgabe von Untersalpetersäure, bewirkt.

Um die chlorwasserstoffsaure Verbindung zu gewinnen, leitete ich in eine alkoholische Lösung des Platindoppelsalzes Schwefelwasserstoff und verdunstete die vom Schwefelplatin abfiltrirte Lösung bis zur Krystallisation. Das erhaltene Product, welches sehr hygroskopisch war, enthielt neben chlorwasserstoffsaurem Oxyguanidin wiederum Chlorammonium, so dass ich annehmen musste, das chlorwasserstoffsaure Oxyguanidin zersetzte sich beim Erwärmen partiell unter Auftreten von Chlorammonium. Es war mir daher unmöglich, auf diese Weise weitere Salze des Oxyguanidins oder gar die freie Base zu erhalten.

Ich schlug deshalb einen anderen Weg ein und brachte schwefelsaures Hydroxylamin mit Cyanamid in wässriger Lösung auf dem Wasserbade zusammen. Dieser Versuch blieb ohne Resultat; ebenso wenig gelang es mir, die Einwirkung in alkoholischer Lösung und in zugeschmolzenen Röhren zu bewerkstelligen. Auch freies Hydroxylamin blieb Cyanamid gegenüber intact. — Die weiterhin angestellten Versuche scheiterten einerseits an der schwierigen Bildungsweise, andrerseits an der leichten Zersetzbarkeit des Oxyguanidins.

Einwirkung von Cyanamid auf Ameisensäure.

In einem Kolben erwärmte ich am aufrechten Kühler, welcher mit einem Gasleitungsrohre versehen war, 20 Grm. Cyanamid mit 21,9 Grm. wasserfreiem Ameisensäurehydrat. Sobald die Reaction begann, wurde die Wärmequelle entfernt und das in Strömen entweichende Gas aufgefangen; dasselbe reducirte Palladiumchlorürlösung und brannte mit bläulicher Flamme, hatte also die Eigenschaften des Kohlenoxyds; der in dem Kolben zurückgebliebene Körper zeigte nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt des Harnstoffs.

Die Stickstoffbestimmung lieferte folgendes Resultat:

0,1276 Grm. Substanz gaben 52 Ccm. N.
(Temp. = 18°; Bar. = 752 Mm.)

Berechnet auf CH_4N_2O.		Gefunden.
N	= 46,66	46,56

Die Reaction verläuft demnach glatt nach folgender Gleichung:

$$HCOOH + CNNH_2 = CO + CON_2H_4.$$

Die Ameisensäure spaltet sich geradeauf in Wasser, welches von dem Cyanamid aufgenommen wird, und in Kohlenoxyd, welches entweicht.

Entfernt man, nachdem die Einwirkung begonnen hat, nicht bei Zeiten die Wärmequelle, so kann die Reaction so heftig werden, dass das Gefäss zertrümmert wird.

Dieser Vorgang spricht zu Gunsten der Ansicht, dass Cyanamid Wasser in statu nascendi aufzunehmen im Stande ist. Im vorliegenden Falle wirkt das Cyanamid wie ein wasserentziehendes Agens.

Einwirkung von Cyanamid auf Milchsäure.

Um die wasserentziehende Eigenschaft des Cyanamids noch weiter zu beweisen, untersuchte ich sein Verhalten gegen Milchsäure. Ich digerirte 53,5 Grm. derselben mit 25 Grm. Cyanamid in alkoholischer Lösung längere Zeit auf dem Wasserbade. Die Reaction war sichtlich nicht bedeutend, jedoch schwärzte sich die Lösung, und ich konnte in derselben kein Cyanamid mehr nachweisen.

Erst nach mehreren Tagen erhielt ich aus diesem dickflüssigen Liquidum Krystalle vom Schmelzpunkte 130°. Sie gaben mit Salpetersäure und Oxalsäure die so charakteristischen Reactionen Harnstoffs.

0,1659 Grm. Substanz gaben 68 Ccm. N. (Temp. = 19°; Bar. = 749 Mm.)

	Berechnet.	Gefunden.
N	= 46,66	46,42

Analog der weiter unten beschriebenen Einwirkung von Cyanamid auf Salicylsäure kann man annehmen, dass die Wasserbildung nach folgender Gleichung verlaufen ist:

$$C_2H_4(OH)COOH + CNNH_2 + C_2H_5OH = CON_2H_4 + C_2H_4(OH)COOC_2H_5;$$

indessen war es mir nicht möglich, Milchsäureäthyläther nachzuweisen, was wohl in der leichten Zersetzbarkeit desselben seine Erklärung findet.

Der Rückstand war wesentlich Milchsäure, welche theils nicht in Action getreten, theils aus dem Milchsäureäthyläther zurückgebildet worden war.

So fand ich auch hier meine Ansicht über die wasserentziehende Eigenschaft des Cyanamids bestätigt, nur mit dem Unterschiede, dass dasselbe Ameisensäure ohne Bei-

hülfe des Alkohols in seine Componenten zu zerlegen vermag, während die Gegenwart des letzteren bei Anwendung von Milchsäure für die Bildung von Wasser Bedingung ist.

Einwirkung von Cyanamid auf Phenol.

Ganz anders gestaltet sich der Vorgang bei der Einwirkung des Cyanamids auf Phenol. Ich erwärmte 20 Grm. Cyanamid mit 44,7 Grm. Phenol in absolut alkoholischer Lösung einige Stunden auf dem Wasserbade; nach dieser Zeit war kein Cyanamid mehr in der Lösung vorhanden.

Beim Erkalten krystallisirten rhombische Tafeln aus der Lösung aus, welche ich durch mehrfaches Umkrystallisiren von dem anhaftenden Phenol befreite. Dieselben waren in Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich, während sie von Aether gar nicht gelöst wurden. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 205°; höher erhitzt lieferten sie ein weisses Sublimat.

Die vorgenommenen Analysen gaben folgende Zahlen:

0,1655 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,1725 Grm. CO_2 und 0,07 Grm. H_2O.

0,12 Grm. Substanz lieferten 70 Ccm. N. (Temp. = 18°; Bar. = 754 Mm.)

	Berechnet.			Gefunden. I.	Gefunden. II.
C	= 12	=	28,57	28,42	—
H_2	= 2	=	4,77	4,69	—
N_2	= 28	=	66,66	—	66,83
	42	=	100,00		

Abweichend von der Einwirkung des Cyanamids auf Milchsäure und Ameisensäure hat sich also nicht Harnstoff, sondern ein Polymerisationsproduct des Cyanamids gebildet.

Um festzustellen, ob hier Dicyandiamid oder Melamin entstanden war, stellte ich das salpetersaure Silbersalz dar, welches folgendes Ergebniss lieferte:

0,2644 Grm. Substanz hinterliessen beim Glühen 0,1123 Grm. Ag = 42,47 % Ag.

Das salpetersaure Melaminsilber $(CN_2H_2)_3 . AgNO_3$ enthält 36,48% Ag, während das salpetersaure Dicyandiamidsilber $(CN_2H_2)_2 . AgNO_3$ 42,51 % erfordert.

Im vorliegenden Falle war also Dicyandiamid entstanden.

Seltsamer Weise hat hier die Gegenwart des Phenols dieselbe Wirkung, wie die des Ammoniaks auf Cyanamid hervorgebracht, ein Beweis mehr, dass das Phenol eine ungemein schwache Säure ist. Möglich ist übrigens, dass das Phenol das Cyanamid partiell in Ammoniak zersetzt, und dass dieses die Polymerisation des übrigen Cyanamids bewirkt.

Einwirkung von Cyanamid auf Salicylsäure.

Salicylsäure hat auf Cyanamid dieselbe Wirkung wie Milchsäure. — Wie oben erwärmte ich eine absolut alkoholische Lösung von 30 Grm. Cyanamid und 98,5 Grm. Salicylsäure längere Zeit auf dem Wasserbade. Schon nach kurzer Zeit schwärzte sich die Lösung, und es trat ein intensiver Geruch nach Salicylsäureäthyläther auf, welcher im Verlauf der Reaction noch bedeutend zunahm. Ich verdunstete nach Beendigung derselben den Alkohol zum grössten Theil und fällte aus dieser Lösung mit viel Aether einen weissen krystallinischen Körper, welcher, umkrystallisirt, mit Oxalsäure und Salpetersäure die Harnstoffreactionen gab. Auch die Analyse stimmte auf Harnstoff.

0,12 Grm. Substanz gaben 49 Ccm. N. (Temp. = 18°; Bar. = 752 Mm.)

	Berechnet.	Gefunden.
N =	46,66	46,66

Aus der vom Harnstoff abfiltrirten Lösung wurde hierauf der Aether abdestillirt und der Rückstand mit Wasser gefällt. Ausser etwas nicht in Reaction getretener Salicylsäure schied sich hierbei ein ätherartiges Product aus, welches mehrere Male mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet, endlich constant bei 221° siedete.

Dass dieser Aether wirklich der bei dieser Temperatur siedende Salicylsäureäthyläther war, zeigte die Analyse desselben.

0,236 Grm. Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,563 Grm. CO_2 und 0,1288 Grm. H_2O.

	Berechnet.			Gefunden.
C_9	= 108	=	65,06	65,04
H_{10}	= 10	=	6,02	6,06
O_3	= 48	=	28,92	—
	166	=	100,00	

Die Reaction war also folgendermaassen verlaufen:

$$C_6H_4(OH)COOH + CNNH_2 + C_2H_5OH = C_6H_4(OH)COOC_2H_5 + CON_2H_4.$$

Weniger günstige Resultate erzielte ich mit der Meta- und Paraoxybenzoësäure; beide blieben, selbst unter Druck, dem Cyanamid gegenüber intact.

Nach den eben angeführten Versuchen wird es kaum möglich sein, auf diesem Wege Cyanamide mit Säureradicalen darzustellen, da das bei dieser Reaction auftretende Wasser von dem Cyanamid unter Bildung von Harnstoff begierig aufgenommen wird.

Dadurch wird die Ansicht Baumann's[1]) hinfällig, dass sich das Cyanamid bei der Behandlung mit concentrirten und verdünnten Säuren entweder direct mit den Säuren verbinde und diese Verbindung durch Wasser in Harnstoff und die betreffende Säure zerlegt werde, oder dass durch den Einfluss der Säuren erst ein dem Dicyandiamidin analoges Cyanamidin entstehe, welches durch moleculare Umlagerung in Harnstoff übergehe.

Vielmehr erhält die Ansicht Kolbe's[2]) durch die vorliegenden Processe Unterstützung, dass das Cyan des Cyanamids bei Behandlung des letzteren mit verdünnten Säuren unter Aufnahme eines Moleküls Wasser in das Carbaminsäureradical übergehe. Er veranschaulicht diese Ansicht durch folgende Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} CN \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + H_2O = \left.\begin{matrix} COH_2N \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **6**, 1402.
[2]) Dies. Journ. [2] **1**, 296.

Die ausgeprägte Neigung des Cyanamids, Wasser im status nascendi aufzunehmen, ist wohl auch der Grund, weshalb sich dasselbe Säureanhydriden[1]) gegenüber indifferent verhält.

Einwirkung von Cyanamid auf Thiacetsäure.

Obwohl bereits Baumann[2]) im Jahre 1873 kurz erwähnt hat, dass Cyanamid unter Bildung von Sulfoharnstoff auf Thiacetsäure sehr energisch einwirke, unternahm ich es doch noch, im Anschluss an die oben angeführten Versuche, diese Einwirkung einer genaueren Prüfung zu unterwerfen, um so mehr, als Baumann unterlassen hat, die näheren Verhältnisse dieser Einwirkung anzugeben.

Ich brachte 36 Grm. Cyanamid mit 65 Grm. Thiacetsäure in alkoholischer Lösung zusammen. Das Cyanamid löste sich vollständig, und nach kurzer Zeit trat, schon in der Kälte, eine so heftige Reaction ein, dass der Alkohol zu kochen anfing. Um der Zersetzung der Thiacetsäure vorzubeugen, kühlte ich deshalb das Gefäss stark ab. Nach kurzer Zeit erfüllte sich die Lösung mit stark glänzenden Prismen, welche so oft umkrystallisirt wurden, bis sie den Geruch der Thiacetsäure verloren hatten. Die Ergebnisse der Analyse des hier entstandenen Sulfoharnstoffs waren folgende:

I. 0,1676 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,0965 Grm. CO_2 und 0,081 Grm. H_2O.

II. 0,1435 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,083 Grm. CO_2 und 0,0685 Grm. H_2O.

III. 0,1463 Grm. Substanz lieferten 47 Ccm. N. (Temp. = 16°; Bar. = 750 Mm.)

IV. 0,1003 Grm. Substanz gaben 32,5 Ccm. N. (Temp. = 17°; Bar. = 746 Mm.)

V. 0,2038 Grm. Substanz gaben 0,6275 Grm. $BaSO_4$.

VI. 0,3866 Grm. Substanz gaben 1,183 Grm. $BaSO_4$.

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **6**, 1373.

[2]) Daselbst **6**, 1403.

	Berechnet.	Gefunden.					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C = 12	= 15,78	15,70	15,76	—	—	—	—
S = 32	= 42,10	—	—	—	—	42,28	42,10
N_2 = 28	= 36,84	—	—	36,95	36,90	—	—
H_4 = 4	= 5,26	5,36	5,30	—	—	—	—
76	= 99,98						

Ein eigenthümliches Verhalten zeigt der erhaltene Sulfoharnstoff beim Schmelzen, ein Verhalten, welches anfangs den Gedanken in mir erweckte, ich habe es hier mit einem isomeren Sulfoharnstoff zu thun. Sein Schmelzpunkt lag nämlich nicht, wie Reynold's[1]) angiebt, bei 149°, sondern bei 170°; liess ich die Schmelze bis zum Festwerden abkühlen und erhitzte nochmals, so fand ich nun die Schmelztemperatur bei 149°.

Diese Eigenthümlichkeit ist es auch gewesen, welche mich veranlasst hat, den Sulfoharnstoff genauer, und zwar hauptsächlich in seinen seltsamen Doppelverbindungen zu studiren. Ich fand auf diesem Gebiete mancherlei neue Verhältnisse.

Bevor ich diese Doppelverbindungen selbst beschreibe, möchte ich bemerken, dass ich auch das Verhalten des aus Sulfocyanammonium erhaltenen Sulfoharnstoffs beim Schmelzen untersucht habe.

Eine Quantität Sulfoharnstoff, wie ich ihn zur Darstellung des Cyanamids verwandte, wurde zwei Mal umkrystallisirt und dessen Schmelzpunkt bestimmt. Derselbe schmolz zuerst, wie der obige, bei 170°, wurde aber nach erneutem Erhitzen bei 149° flüssig. Dieser Schmelzpunkt blieb nach mehrmaligem Umkrystallisiren constant, so dass ich dieses Verhalten als eine unveränderliche Eigenschaft desselben betrachten muss. Die Ansicht, dass die Einwirkung von Cyanamid auf Thiacetsäure einen anderen Sulfoharnstoff, als den aus Sulfocyanammonium dargestellten producire, wurde schon durch diesen Versuch zum Theil unwahrscheinlich. Die vollstän-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **150**, 224.

dige Uebereinstimmung beider Körper bewies ich schliesslich dadurch, dass ich von beiden einige der so eigenthümlichen Metalldoppelsalze darstellte und verglich.

Nachdem bereits Reynolds[1]) eine Anzahl derselben erhalten hatte, stellte Drechsel[2]) die interessante Behauptung auf, dass die Gewinnung des Cyanamids aus Sulfoharnstoff durch Entschwefeln mit Quecksilberoxyd sich in zwei Phasen vollziehe. Zuerst nämlich bilde sich ein Doppelsalz von der Zusammensetzung CSN_2H_2Hg, und dieses zerfalle beim Fortgang der Reaction in Schwefelquecksilber und in Cyanamid.

In der That ist es Drechsel gelungen, unter günstigen Bedingungen dieses Doppelsalz zu erhalten und dadurch zu beweisen, dass bei der Darstellung des Cyanamids wirklich die oben angegebenen Umstände obwalten.

Nach ihnen hat noch Maly[3]) eine Anzahl Doppelsalze des Sulfoharnstoffs dargestellt und analysirt. Ausser den von Drechsel und Maly dargestellten habe ich noch einige andere interessante Doppelverbindungen erhalten, welche zum Theil eben so sonderbar wie die Gold- und Platinsalze constituirt sind.

Platindoppelsalze des Sulfoharnstoffs.

Die erste dieser eigenthümlichen Verbindungen erhielt ich durch Vermischen kalt gesättigter Lösungen von Sulfoharnstoff und Platinchlorid; sie krystallisirt in dunkelrothen mikroskopischen Prismen, welche in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich sind, und denen Reynolds[4]) die Formel

$$\left.\begin{matrix} CSH_4N_2 \\ CSH_4N_2 \\ Cl \\ Cl \end{matrix}\right\} Pt.HCl$$

gegeben hat.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **150**, 224.
[2]) Dies. Journ. [2] **11**, 284.
[3]) Ber. Berl. chem. Ges. **9**, 172.
[4]) Ann. Chem. Pharm. **150**, 224.

Mit dieser Angabe stimmen meine Analysen vollständig überein.

0,1327 Grm. Substanz hinterliessen beim Glühen 0,0573 Grm. Pt.

0,2031 Grm. Substanz gaben 22 Ccm. N (Temp. = 20°; Bar. = 755 Mm.).

0,2109 Grm. Substanz gaben 0,1987 Grm. AgCl.

0,2987 Grm. Substanz gaben nach der Verbrennung 0,058 Grm. CO_2 und 0,055 Grm. H_2O.

0,2024 Grm. Substanz lieferten 0,21 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet.			Gefunden.
Pt	= 197,4	=	43,20	43,18
Cl_3	= 106,5	=	23,30	23,30
S_2	= 64	=	14,00	14,24
N_4	= 56	=	12,25	12,30
C_2	= 24	=	5,25	5,29
H_9	= 9	=	1,96	2,04
	456,9	=	99,96	

Die zweite Reynolds'sche Platindoppelverbindung:

$$\left.\begin{matrix} CSH_4N_2 \\ Cl \\ Cl \\ Cl \end{matrix}\right\} Pt$$

vermochte ich nicht in einer für die Analyse geeigneten Form zu erhalten, wohl bekam ich aber bei der Darstellung des zuerst beschriebenen Salzes eine neue Platinverbindung, welche Reynolds vergeblich darzustellen versucht hat. Dies ist das Platinsalz von der Formel $[CSH_4N_2 . HCl]_2 . PtCl_4$.

0,3708 Grm. Substanz lieferten beim Glühen 0,1297 Grm. Pt = 34,97 %.

Obige Verbindung enthält 34,97 % Pt.

Sonderbarer Weise erhielt ich dieses Salz nur unter gewissen Umständen bei der Darstellung der oben beschriebenen Doppelverbindung, welche bekanntlich in Wasser ganz unlöslich ist. Beim Verdunsten der von diesem Platinsalze abfiltrirten Lösungen bildeten sich bisweilen schöne weingelbe Prismen, deren Analyse obiges Ergebniss lieferte.

Dieselben sind, im Gegensatz zu der Verbindung $C_2S_2H_9N_4PtCl_3$, in Wasser und Alkohol leicht löslich und können ohne Zersetzung bei 100° getrocknet werden, ein

Beweis, dass dieses Salz nicht so unbeständig ist, wie jene Doppelverbindung. Die Schmelzpunkte dieser Verbindungen war ich nicht im Stande zu bestimmen, da beim Schmelzen derselben zugleich Zersetzung eintritt. Die Verbindung $C_2S_2H_9N_4PtCl_3$ schmilzt und zersetzt sich bereits unterhalb 100°, während das reguläre Doppelsalz sein Aussehen unter langsamem Schmelzen erst zwischen 110°—120° ändert. Der leichten Zersetzlichkeit dieser Verbindungen wegen wird es wohl kaum möglich sein, einen genaueren Einblick in ihre Constitution zu erlangen.

Golddoppelsalz des Sulfoharnstoffs.

Eine dem Doppelsalze $C_2S_2N_4H_9PtCl_3$ entsprechende Golddoppelverbindung erhielt ich, nach der Angabe Reynolds', durch vorsichtiges Eintragen einer Goldchloridlösung in eine kalt gesättigte Lösung von Sulfoharnstoff. Ich fügte so lange Goldchlorid zu, bis der durch jeden Tropfen desselben entstandene röthlichgelbe Niederschlag gerade noch gelöst wurde, und liess hierauf die Flüssigkeit einige Tage im Exsiccator über Schwefelsäure stehen. Nach dieser Zeit erhielt ich schön glänzende, gelbe monokline Krystalle, welche mit dem Reynolds'schen Golddoppelsalze übereinstimmten.

0,4511 Grm. Substanz hinterliessen beim Glühen 0,2299 Grm. Au = 50,96 %.

Die Reynolds'sche Verbindung:

$$\left.\begin{matrix} CSH_4N_2 \\ CSH_4N_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} Au$$

enthält 51,23 % Au.

Dieses Salz ist noch leichter veränderlich, als die Platindoppelsalze; schon geringes Erwärmen seiner Lösung bewirkt sofortige Zersetzung. Den bei Ueberschuss von Goldchlorid entstandenen röthlichgelben Niederschlag konnte ich nicht in einem für die Analyse geeigneten Zustande erhalten, da er schon während des Filtrirens Aussehen und Volumen änderte. Reynolds hält ihn für eine Verbindung von der

Zusammensetzung $\left.\begin{matrix} CSH_4N_2 \\ Cl \\ Cl \end{matrix}\right\}$ Au, giebt aber für seine Ansicht keine analytischen Belege.

Schwefelsaures Kupferdoppelsalz des Sulfoharnstoffs.

Ein bisher ungekanntes Doppelsalz des Sulfoharnstoffs mit schwefelsaurem Kupferoxyd entsteht unter ähnlichen Verhältnissen, wie das oben erwähnte Golddoppelsalz. Zu einer kalt gesättigten Lösung von Sulfoharnstoff setzte ich tropfenweise eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd; jeder Tropfen brachte einen weissen Niederschlag hervor, welcher beim Umrühren der Lösung wieder verschwand. Ich fuhr mit dem Zutröpfeln so lange fort, bis der entstandene Niederschlag eben noch gelöst wurde, und liess dann unter dem Exsiccator krystallisiren. Concentrirte Lösungen dieses Doppelsalzes lieferten mir seidenglänzende weisse Nädelchen, während aus verdünnten Lösungen farblose Prismen, bisweilen von beträchtlicher Grösse, auskrystallisirten.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,7257 Grm. Substanz, mit Salpetersäure geglüht, hinterliessen 0,189 Grm. CuO.

0,2305 Grm. Substanz gaben 36,5 Ccm. N. (Temp. = 23°; Bar. = 756 Mm.)

	Berechnet.			Gefunden.
C_2	= 24	=	7,70	—
S_2	= 96	=	30,82	—
N_4	= 56	=	17,98	17,75
H_8	= 8	=	2,56	—
Cu	= 63,4	=	20,37	20,61
O_4	= 64	=	20,55	—
	311,4	=	99,98	

Diesem Salze, welches sonderbarer Weise trotz des Kupfergehaltes farblos krystallisirt, kommt die Formel $(CSH_4N_2)_2 . CuSO_4$ zu. Unterhalb 100° zersetzt sich die wässrige Lösung desselben unter Ausscheidung von Schwefelkupfer. In Alkohol ist es schwer löslich, während es sich in Wasser in beträchtlicher Menge löst.

In seiner Zusammensetzung und Krystallform stimmt es mit dem von Maly[1]) dargestellten schwefelsauren Cadmiumdoppelsalz überein.

Schwefelsaures Thalliumdoppelsalz des Sulfoharnstoffs.

Diese Doppelverbindung erhält man durch Vermischen verdünnter Lösungen von schwefelsaurem Thalliumoxydul und Sulfoharnstoff; schon während der Operation erfüllt sich die ganze Flüssigkeit mit seideglänzenden weissen Nadeln, welche in Wasser schwer löslich, in Alkohol fast unlöslich sind. Dieses Doppelsalz ist unter den oben angeführten Verbindungen das bei Weitem beständigste, da man es bis 125° erhitzen kann, bevor es sich bräunt. Auch seine Lösungen können ohne Zersetzung bis 100° erwärmt werden, jedoch ist sein Schmelzpunkt eben so wenig, wie der der anderen zu bestimmen. Bei 130° fängt es an, sich zu bräunen und wird zwischen 140° und 145° unter Zersetzung flüssig.

Die Analysen desselben gaben folgende Zahlen:

I. 0,5634 Grm. Substanz gaben 38 Ccm. N. (Temp. = 20°; Bar. = 753 Mm.)

II. 0,7942 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,0793 Grm. CO_2 und 0,1 Grm. H_2O.

III. 0,7429 Grm. Substanz gaben 0,93 Grm. $BaSO_4$.

IV. 1,8306 Grm. Substanz gaben 1,61 Grm. TlJ.

	Berechnet.		Gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
C	= 12	= 3,19	—	2,72	—	—
S_2	= 64	= 17,02	—	—	17,18	—
N_2	= 28	= 7,44	7,64	—	—	—
H_4	= 4	= 1,06	—	1,40	—	—
Tl	= 204	= 54,25	—	—	—	54,23
O_4	= 64	= 17,02	—	—	—	—
	376	= 99,98				

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 9, 172.

Die Zusammensetzung dieser Verbindung wird also durch die Formel $C_8H_4N_2 . Tl_2SO_4$ ausgedrückt.

Schliesslich sei noch kurz erwähnt, dass ich diese Doppelsalze sowohl von dem aus Sulfocyanammonium, als von dem aus Cyanamid und Thiacetsäure erhaltenen Sulfoharnstoff dargestellt habe. Da beide Arten in keiner Weise in ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung verschieden waren, so habe ich auch nur die Verbindungen des durch Einwirkung von Thiacetsäure auf Cyanamid entstehenden Sulfoharnstoffs hier genauer beschrieben.

Bei der weiteren Untersuchung des Productes der Einwirkung von Cyanamid auf Thiacetsäure machte ich noch folgende Beobachtungen:

Ich fällte zuerst mit absolutestem Alkohol den letzten Rest des Sulfoharnstoffs aus der Mutterlauge des oben beschriebenen Productes aus. Als ich hierauf wieder unter dem Exsiccator krystallisiren liess, erhielt ich bräunlich gefärbte Krystalle, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren weiss wurden und deren Schmelzpunkt bei 165° lag.

Die Analyse derselben gab folgende Zahlen:

I. 0,187 Grm. Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,2091 Grm. CO_2 und 0,0925 Grm. H_2O.

II. 0,2238 Grm. Substanz gaben 46 Ccm. N. (Temp. = 17°; Bar. = 746 Mm.)

III. 0,3635 Grm. Substanz gaben 0,7205 Grm. $BaSO_4$.

Die Analysen führen zu der Zusammensetzung des Acetylsulfoharnstoffs.

	Berechnet.			Gefunden.		
				I.	II.	III.
C_8	= 36	=	30,50	30,49	—	—
S	= 32	=	27,11	—	—	27,22
N_2	= 28	=	23,72	—	23,40	—
H_6	= 6	=	5,08	5,49	—	—
O	= 16	=	13,55	—	—	—
	118	=	99,96			

Nencki[1]), welcher den Acetylsulfoharnstoff zuerst aus Sulfoharnstoff und Essigsäureanhydrid dargestellt hat, giebt seinen Schmelzpunkt bei 11,5° an, ein Versehen, welches in mehrere chemische Werke mit der Aenderung übergegangen ist, er schmelze bei 115°.

Die Correctur dieses Fehlers findet sich erst später in folgendem Passus seiner Abhandlung[2]): „Acetylsulfoharnstoff (dessen Schmelzpunkt bei 165° liegt) ....." Auch der Schmelzpunkt des von mir erhaltenen Acetylsulfoharnstoffs lag bei 165°. Zur Identificirung des bei obigem Processe entstehenden Acetylsulfoharnstoffs mit dem von Nencki dargestellten habe ich das von diesem beschriebene Platindoppelsalz von der Zusammensetzung $CS(C_2H_3O)H_3N_2.2HCl.PtCl_4$ ebenfalls dargestellt und beide verglichen. Ferner erhielt ich das mit dem gewöhnlichen Sulfoharnstoff correspondirende schwefelsaure Kupferdoppelsalz von der Zusammensetzung:

$$[CS(C_2H_3O)H_3N_2]_2.CuSO_4.$$

Ein Golddoppelsalz des Acetylsulfoharnstoffs zu erhalten, ist mir nicht gelungen, da beim Vermischen beider Lösungen schon in der Kälte das Gold durch den Acetylsulfoharnstoff niedergeschlagen wird.

Obwohl ich die von dem Acetylsulfoharnstoff zurückbleibende schwärzliche, dickflüssige Substanz nicht zu analysiren vermochte, da sie sich beim Destilliren zersetzte, so bin ich doch der festen Ansicht, dass ich hier das mit Nebenproducten verunreinigte Anhydrid der Thiacetsäure vor mir hatte, und dass die Einwirkung des Cyanamids auf Thiacetsäure nach folgender Gleichung verlaufen ist:

$$3(CH_3COSH) + 2(CN_2H_2) = CSH_4N_2 + C_4H_6O_2S + CS(C_2H_3O)H_3N_2.$$

Drei Moleküle Thiacetsäure übertragen an zwei Moleküle Cyanamid einmal ein Molekül Schwefelwasserstoff, das andere Mal ein Molekül eines Schwefelwasserstoffs, in wel-

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 6, 599.
[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 6, 905.

chem ein Wasserstoffatom durch das Acetylradical vertreten ist, und zwei Acetylradicale, durch Schwefel mit einander verbunden, bleiben zurück. — Wie aus diesem Versuche ersichtlich ist, besitzt das Cyanamid zum Schwefelwasserstoff in statu nascendi eben so starke Affinität, wie zum Wasser, zugleich vermögen aber die Thiosäuren, neben Schwefelwasserstoff auch noch ihre Radicale an das Cyanamid abzugeben. Von den so erhaltenen Sulfoharnstoffen kann man durch Entschwefeln derselben Cyanamide mit Säureradicalen erhalten.

Die Resultate der in dieser Arbeit beschriebenen Versuche sind, kurz zusammengefasst, folgende:

Das aus chlorwasserstoffsaurem Hydroxylamin und Cyanamid sich bildende chlorwasserstoffsaure Oxyguanidin ist weder in dieser Form, noch als freie Base erhalten worden, wohl ist es aber gelungen, das Platindoppelsalz derselben zu gewinnen. An der leichten Zersetzlichkeit dieses chlorwasserstoffsauren Oxyguanidin-Platinchlorids scheiterten alle weiteren Versuche.

Durch Einwirkung von Säurehydraten auf Cyanamid gelang es nicht, Cyanamide mit Säureradicalen zu gewinnen, wohl aber zeigte es sich, dass die wasserentziehende Eigenschaft des Cyanamids so energisch ist, dass es Ameisensäure in seine Componenten, Kohlenoxyd und Wasser, zu zerlegen im Stande ist, wobei das entstandene Wasser das Cyanamid in Harnstoff verwandelt. Dieser Versuch beweist zugleich, dass nur chemisch frei werdendes Wasser Cyanamid in Harnstoff umzusetzen vermag, da bekanntlich Cyanamid mit Wasser längere Zeit sich selbst überlassen, nicht Harnstoff, sondern Dicyandiamid liefert.

Aehnliche Resultate lieferte auch die Einwirkung des Cyanamids auf Milchsäure und Salicylsäure, nur spielt bei diesen Reactionen der angewandte Alkohol eine Rolle; ein Molekül des letzteren nämlich erzeugt mit einem Molekül Säure, unter Ausgabe eines Moleküls Wasser, deren Aethyl-

äther; dieses Molekül Wasser tritt an das Cyanamid und liefert Harnstoff.

Ein anderes Resultat wurde bei der Einwirkung von Cyanamid auf Phenol erzielt. Der bei vielen Reactionen des letzteren deutlich saure Charakter tritt hierbei vollvollständig in den Hintergrund, denn es entstand nicht Harnstoff und der Aethyläther des Phenols, sondern Dicyandiamid. Partielle Zersetzung des Cyanamids in Ammoniak wird wohl der Grund dieser Polymerisation gewesen sein.

Bei der Einwirkung des Cyanamids auf Thiacetsäure entstehen Sulfoharnstoff und Acetylsulfoharnstoff. Der Schmelzpunkt des Sulfoharnstoffs liegt bei 170°, sinkt aber beim nochmaligen Erwärmen auf 149° herab.

Auch bei diesem Process zeichnet sich das Cyanamid durch starke Affinität zum nascirenden Schwefelwasserstoff aus.

Ausser den von Reynolds, Maly und Drechsel beschriebenen Doppelsalzen dieser Sulfoharnstoffe wurden noch einige neue Verbindungen dargestellt, so von dem Sulfoharnstoff ein neues Platindoppelsalz, ein schwefelsaures Kupfer- und Thalliumdoppelsalz, vom Acetylsulfoharnstoff ein neues Doppelsalz mit schwefelsaurem Kupferoxyd.

Einen näheren Einblick in die Constitution dieser interessanten Doppelverbindungen zu erhalten, ist leider an dem Umstande gescheitert, dass dieselben ungemein zersetzlich sind.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

Ueber die Einwirkung von Phenolen auf halogensubstituirte Fettsäuren;

von

Dr. Ludwig Saarbach.

Die Einwirkung von Phenol auf Monochloressigsäure hat W. Heintz[1]) zum Gegenstand einer eingehenden Untersuchung gemacht, welche einen Theil seiner grossen Arbeit: „Ueber zwei neue Reihen organischer Säuren" bildet. Am Schlusse der Abhandlung, in welcher er die Bildung der Oxacetsäure, Methoxacetsäure, Aethoxacetsäure, Amoxacetsäure und Phenoxacetsäure aus Monochloressigsäure bei Behandlung mit Natronhydrat, Natrium-Methylat, -Aethylat, -Amylat und -Phenylat beschreibt, spricht Heintz die Vermuthung aus, dass auch die übrigen Alkohole der Methyl- und Phenylreihe, sobald sie dem Natriummethylat entsprechende Natriumverbindungen zu bilden im Stande seien, sich zu der Monochloressigsäure vielleicht in ähnlicher Weise verhalten.

An der Lösung dieser Frage für die Phenylreihe wurde bis zur jüngsten Zeit nicht gearbeitet, erst in diesem Jahre unterzog Fritzsche[2]) die von Heintz schon dargestellte Phenoxacetsäure einer eingehenderen Untersuchung. Er änderte das Darstellungsverfahren für diese Säure, welche er Oxyphenylessigsäure nennt, in Bezug auf Ausbeute und Reinheit der Substanz mit bestem Erfolge darin ab, dass er Phenolnatrium, statt auf Monochloressigsäure, auf das Natronsalz derselben einwirken liess. Die Säure bildet sich nach folgender Gleichung:

$$C\begin{Bmatrix} H_2 \\ Cl \end{Bmatrix}COONa + C_6H_5ONa = NaCl + C\begin{Bmatrix} H_2 \\ OC_6H_5 \end{Bmatrix}COONa.$$

---

[1]) Pogg. Ann. **109**, 489.
[2]) Dies. Journ. [2] **19**, 34; **20**, 267.

Diese Gleichung zu Grunde legend, untersuchte ich, ob erstens andere Phenole auf Monochloressigsäure in analoger Weise einwirken, und ob zweitens andere halogensubstituirte Säuren von Phenol in derselben Art angegriffen werden. Ich prüfte das Verhalten des Thymols, Eugenols und Orcins gegen Monochloressigsäure und andererseits des Phenols gegen α-Monochlorpropionsäure und Dibrombernsteinsäure.

Vor wenigen Monaten veröffentlichte Giacosa[1]) eine Abhandlung, in welcher er die Einwirkung der Pyrogallussäure auf Monochloressigsäure, die Bildung der Pyrogallol-

triglycolsäure, $C_6H_3\begin{cases}O.CH_2COOH\\O.CH_2COOH\\O.CH_2COOH\end{cases}$, beschreibt. Giacosa's Darstellungsweise dieser Säure und die der Oxyphenylessigsäure durch Erhitzen von Pyrogallol resp. Phenol mit Monochloressigsäure unter allmählichem Zusetzen von Natronlauge wandte ich zur Gewinnung einiger von mir dargestellten Säuren an.

Einwirkung von Phenol auf α-Monochlorpropionsäure.

25 Grm. α-Chlorpropionsäure, nach der Buchanan'schen[2]) Vorschrift durch Destillation einer Mischung von milchsaurem Kalk und Fünffach-Chlorphosphor, Zersetzung des gewonnenen Chlorids mit Wasser und Destillation des Productes erhalten, werden mit einer concentrirten wässrigen Lösung von kohlensaurem Natron neutralisirt. Zu dem so entstandenen Natronsalz setzt man 24 Grm. möglichst trocknen und farblosen Phenolnatriums. Schon in der Kälte tritt eine Reaction ein, zu deren Beendigung man die Flüssigkeit auf dem Wasserbade in einer Porcellanschale bis zur breiigen Consistenz eindampft. Löst man diese Masse in Wasser und fügt Salzsäure zu, so fällt die neue Säure in krystallischen Klümpchen aus, welche, auf's Saugfilter gebracht, einige Male mit kaltem Wasser ausgewaschen und dann aus

---

[1]) Dies. Journ. [2] **19**, 396.
[2]) Ann. Chem. Pharm. **148**, 170.

heissem Wasser umkrystallisirt werden. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich die Säure in langen, glasglänzenden Nadeln aus, welche, im Vacuum getrocknet und analysirt, folgende Werthe gaben:

I. 0,095 Grm. Substanz, mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten 0,053 Grm. H_2O und 0,226 Grm. CO_2.

II. 0,150 Grm. Substanz lieferten, auf dieselbe Weise verbrannt, 0,082 Grm. H_2O und 0,358 Grm. CO_2.

Oxyphenylpropionsäure, $CH_3 . C\left\{\begin{matrix} H \\ OC_6H_5 \end{matrix}\right\} COOH$,

	enthält:			gefunden: I.	gefunden: II.
C_9	= 108	=	65,06 %	64,88	65,09
H_{10}	= 10	=	6,03 „	6,19	6,07
O_3	= 48	=	28,91 „	—	—
	166		100,00		

Die Entstehung der Säure erfolgt nach der Gleichung:

$$CH_3 . C\left\{\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\} COONa + C_6H_5ONa = NaCl + CH_3 . C\left\{\begin{matrix} H \\ OC_6H_5 \end{matrix}\right\} COONa.$$

Die Oxyphenylpropionsäure ist kaum löslich in kaltem Wasser, in heissem schmilzt sie, mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig; beim Umkrystallisiren aus Wasser ist es deshalb rathsam, recht viel Lösungsmittel anzuwenden. Leicht löslich ist die Säure in Alkohol, Aether und in heissem Wasser. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 112°—113°.

In der wässrigen Lösung erzeugt Eisenchlorid einen gelblichen Niederschlag.

Das eingangs dieser Arbeit erwähnte Giacosa'sche Verfahren zur Gewinnung dieser Säuren konnte ich, da mir keine α-Chlorpropionsäure mehr zu Gebote stand, für die Darstellung der Oxyphenylpropionsäure nicht der Untersuchung unterziehen.

Salze der Oxyphenylpropionsäure.

Die Salze der Oxyphenylpropionsäure stellt man wegen der Flüchtigkeit der Säure mit Wasserdämpfen am besten durch Zusatz von Säure zu den in heissem Wasser gelösten

oder suspendirten kohlensauren Salzen dar; sie sind sämmtlich in Wasser löslich, besonders leicht die Alkalisalze.

Das Natronsalz, $CH_3.C\left\{\begin{matrix}H\\OC_6H_5\end{matrix}\right\}COONa$, schiesst beim Abdampfen in concentrisch gruppirten Nadeln an, welche sich in Wasser unter lebhaft rotirender Bewegung wieder lösen; in Alkohol ist es schwer löslich. Da das Salz schon beim Stehen über Schwefelsäure Wasser verliert, an der Luft aber sehr schnell zerfliesst, konnte ich bei der Bestimmung des Wassergehaltes keine übereinstimmenden Resultate erhalten.

0,3406 Grm. des Salzes gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1257 Grm. SO_4Na_2, entsprechend 11,95 % Na (ber. 11,23 %).

Eisenchlorid bewirkt in der wässrigen Lösung des Natronsalzes einen gelbbraunen flockigen Niederschlag, welcher sich beim Kochen in eine lebhaft blutrothe zähe Flüssigkeit umwandelt; beim Erwärmen mit Alkohol scheidet diese wieder gelbe Flocken ab.

Oxyphenylpropionsaures Kali krystallisirt in langen, sternförmig gruppirten Nadeln, welche beim Trocknen bis 130° $1^1/_2$ Moleküle H_2O verlieren; bei weiterem Erhitzen schmelzen sie und bilden dann beim Erkalten eine glasähnliche Masse.

I. 0,1488 Grm. lufttrockner Substanz verloren, bis 130° erhitzt, 0,0170 Grm. H_2O.

II. 0,3604 Grm. gaben, mit SO_4H_2 abgeraucht, 0,1363 Grm. SO_4K_2.

$$CH_3.C\left\{\begin{matrix}H\\OC_6H_5\end{matrix}\right\}COOK + 1^1/_2H_2O$$

	verlangt:	gefunden: I.	II.
$1^1/_2H_2O$	= 11,69 %	11,43	—
K	= 16,89 „	—	16,92

Oxyphenylpropionsaurer Kalk. Durch Zersetzen von kohlensaurem Kalk mit Oxyphenylpropionsäure erhält man das Kalksalz der letzteren in kurzen wasserklaren Säulen, welche sich zu schön ausgebildeten, kugelförmigen Concretionen vereinigen.

I. 0,0970 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei 130° 0,0087 Grm. H_2O.
II. 0,0883 Grm. entwässerte Substanz gaben, mit SO_4H_2 abgeraucht, 0,0330 Grm. SO_4Ca.

Berechnet für:

$$\left.\begin{matrix} CH_3.C\left\{\begin{matrix} H \\ OC_6H_5 \end{matrix}\right\}COO \\ CH_3.C\left\{\begin{matrix} H \\ OC_6H_5 \end{matrix}\right\}COO \end{matrix}\right\} Ca + 2H_2O.$$

		Gefunden.	
		I.	II.
$2H_2O$	= 8,86	8,96	—
Ber. für trockne Substanz:			
Ca	= 10,81	—	10,99

In Alkohol ist das Salz sehr schwer löslich.

Das Silbersalz, $CH_3.C\left\{\begin{matrix} H \\ OC_6H_5 \end{matrix}\right\}COOAg$, wird bei Zusatz von salpetersaurem Silber zur Lösung des Natronsalzes in kleinen, spitzen Nadeln erhalten, welche am Licht sich schnell schwärzen.

Das Kupfersalz fällt beim Zufügen von Kupfervitriollösung zur Lösung des oxyphenylpropionsauren Natrons als lebhaft hellgrün gefärbtes Pulver aus. Da das Salz schon unter Wasser schmilzt, so muss man bei seiner Darstellung Erwärmung sorgfältig vermeiden.

Oxyphenylpropionsäure-Aethyläther.

Schon bei längerem Stehen einer alkoholischen Lösung der Oxyphenylpropionsäure bildet sich ihr Aethyläther; am leichtesten gewinnt man ihn, wenn man durch die am Rückflusskühler im Wasserbad erhitzte alkoholische Lösung der Säure Salzsäure leitet. Das gewonnene Product wird in Wasser gegossen, wobei sich der Aether als ölige Schicht am Boden absetzt, welche, nach mehrmaligem Waschen mit kaltem Wasser, mit Wasserdämpfen destillirt wird. Der Aether geht dabei als ganz klare Flüssigkeit über; nach dem Trocknen mit Chlorcalcium analysirt, ergab er folgende Zahlen:

I. 0,1876 Grm. Substanz lieferten 0,1241 Grm. H_2O und 0,4657 Grm. CO_2.
II. 0,1953 Grm. lieferten 0,1291 Grm. H_2O und 0,4845 Grm. CO_2

Oxyphenylpropionsäure-Aethyläther: $CH_3 . C \left\{ \begin{matrix} H \\ OC_6H_5 \end{matrix} \right\} COOC_2H_5$

				gefunden:	
	enthält:			I.	II.
C_{11}	= 132	=	68,04 %	67,70	67,66
H_{14}	= 14	=	7,22 „	7,35	7,34
O_3	= 48	=	24,74 „	—	—
	194		100,00		

Er hat einen angenehmen, schwach chloroformähnlichen Geruch, siedet unzersetzt bei 243°—244°. Sein specifisches Gewicht beträgt 1,360 bei 17,5°.

Oxyphenylpropionsäure-Amid.

Lässt man Oxyphenylpropionsäureäther einige Zeit mit überschüssigem wässrigem Ammoniak stehen, so setzen sich bald ziemlich grosse wasserklare Krystalle ab, welche, bei 120° getrocknet, der Analyse unterworfen wurden:

0,2835 Grm. Substanz gaben 21 Ccm. Stickstoff (Bar. = 753 Mm., T. = 19°).

Das Amid $C_9H_{11}O_2N$

enthält 8,49 % N,
gefunden 8,43 „ N.

Seine Bildung geht glatt vor sich nach der Gleichung:

$$CH_3 . C \left\{ \begin{matrix} H \\ OC_6H_5 \end{matrix} \right\} COOC_2H_5 + NH_3 = C_2H_5OH$$
$$+ CH_3 . C \left\{ \begin{matrix} H \\ OC_6H_5 \end{matrix} \right\} CO . NH_2.$$

In kaltem Wasser ist das Amid unlöslich, aus heissem krystallisirt es in langen Nadeln aus; grosse Krystalle, wie sie sich bei der Bildung des Amids absetzten, entstanden nicht wieder; auch aus Alkohol und Aether, in welchen das Amid leicht löslich ist, krystallisirt es in Nadeln aus. Sein Schmelzpunkt liegt bei 130°.

Löst man das Amid in heisser Salzsäure, so scheiden sich beim Erkalten klare dünnblättrige Krystalle des salzsauren Oxyphenylpropionsäure-Amids aus. Aus einer Lösung in Schwefelsäure krystallisirt das schwefelsaure Amid.

Verhalten der Oxyphenylpropionsäure gegen Brom.

Zu einer auf dem Wasserbade stark erhitzten wässrigen Lösung von Oxyphenylpropionsäure lässt man nach und nach so lange Bromwasser zutropfen, bis die Flüssigkeit sich gelb zu färben beginnt. Beim Erkalten scheidet sich dann eine grosse Menge weisser krystallinischer Flocken ab, welche, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, feste, wasserklare, ziemlich grosse Nadeln geben.

I. 0,202 Grm. der im Vacuum getrockneten Substanz lieferten mit Kupferoxyd und vorgelegtem chromsaurem Blei verbrannt, 0,073 Grm. H_2O und 0,326 Grm. CO_2.

II. 0,215 Grm. derselben Substanz gaben, in geschlossener Röhre mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber erhitzt, 0,166 Grm. AgBr.

Die Monobromoxyphenylpropionsäure:

$$CH_3 . C \left\{ \begin{matrix} H \\ OC_6H_4Br \end{matrix} \right\} COOH$$

	enthält:			gefunden: I.	II.
C_9	= 108	=	44,08 %	44,01	—
H_9	= 9	=	3,68 „	4,01	—
Br	= 80	=	32,65 „	—	32,85
O_3	= 48	=	19,59 „	—	—
	245		100,00		

Die Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 105—106° liegt, sind äusserst leicht löslich in Alkohol und Aether, in heissem Wasser lösen sie sich ziemlich schwer. Bei längerem Stehen an der Luft färben sie sich bräunlich, sind jedoch durch Umkrystallisiren aus Alkohol wieder leicht rein weiss zu erhalten. Aus einer alkoholischen Lösung scheidet sich die Säure auf Zusatz von Wasser in weissen Flocken ab.

Die in einer vorläufigen Mittheilung[1]) über Oxyphenylpropionsäure ausgesprochene Vermuthung, dass in der Monobromoxyphenylpropionsäure ein Wasserstoff des Phenyls durch Brom vertreten ist, wird dadurch bestätigt, dass durch concentrirte Natronlauge, selbst bei starkem Kochen, kein Brom aus der Verbindung herausgenommen wird. Das sich

[1]) Dies. Journ. [2] **19**, 175.

bei diesem Kochen mit Natronlauge bildende Natronsalz der Monobromoxyphenylpropionsäure: $CH_3.C\{^{H}_{OC_6H_4Br}\}COONa$ krystallisirt in langen glänzenden Nadeln, welche an der Luft sehr bald zerfliessen.

Einwirkung von Eugenol auf Monochloressigsäure.

10 Grm. Monochloressigsäure werden auf dem Wasserbade geschmolzen, 16 Grm. Eugenol zugefügt und in die Mischung nach und nach 30 Grm. Natronlauge (spec. Gew. 1,34) eingetragen. Die Flüssigkeit färbt sich dabei unter starker Erhitzung, welche bei weiterem Zusatz von Natronlauge sogar heftiges Sieden hervorbringt, immer dunkler. Man dampft, wenn alle Natronlauge eingetragen ist, auf dem Wasserbade weiter ein, bis die Masse ein breiiges Aussehen gewonnen. Nach dem Erkalten löst man in Wasser und trägt in die Lösung so lange Salzsäure ein, bis auf weiteren Zusatz keine milchige Trübung mehr erfolgt. Nach kurzer Zeit klärt sich die Flüssigkeit vollständig, und die neue Säure scheidet sich in feinen, glänzenden Nadeln ab. Zur vollständigen Reinigung der noch nach Eugenol riechenden Krystalle neutralisirt man sie, nachdem sie auf dem Saugfilter mit kaltem Wasser gut ausgewaschen sind, mit kohlensaurem Natron, Eugenol bleibt ungelöst; aus der filtrirten Lösung fällt man die Säure nochmals mit Salzsäure. Beim Umkrystallisiren der abgeschiedenen Masse aus heissem Wasser scheidet sich die neue Säure in über 2 Zoll langen, farblosen, prächtig seideschimmernden Nadeln ab.

Eine Analyse der bei 110° getrockneten Substanz gab folgende Werthe:

0,1780 Grm. lieferten, mit Kupferoxyd und Sauorstoff im offenen Rohre verbrannt, 0,1039 Grm. H_2O und 0,4243 Grm. CO_2.

Die Oxyeugenylessigsäure

	enthält:			gefunden:
C_{12}	= 144	=	64,86 %	65,00
H_{14}	= 14	=	6,31 „	6,48
O_4	= 64	=	28,83 „	—
	222		100,00	

Die Säure schmilzt unter Wasser, ist aber in grösserer Menge desselben leicht löslich, noch leichter wird sie von Alkohol und Aether gelöst. Die Krystalle schmelzen unzersetzt bei 80—81°.

Die Einwirkung des Eugenols verläuft im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_3\begin{cases}C_3H_5\\OCH_3\\OH\end{cases} + C\begin{cases}Cl\\H_2\end{cases}COOH + 2\,NaOH$$

Eugenol

$$= NaCl + 2H_2O + C_6H_3\begin{cases}C_3H_5\\OCH_3\\O\\C\\H_2\end{cases}COONa.$$

Na-Salz der neuen Säure.

Durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Natron, Filtriren und Eindampfen erhält man ihr Natronsalz in klaren, ziemlich harten, spiessigen Krystallen, welche in Wasser sich leicht in der Kälte, in Alkohol aber erst beim Erhitzen lösen. Bei 110° verliert das Salz vollständig sein Krystallwasser und schmilzt dann zu einer weissen glasigen Masse.

Analyse des zwischen Filtrirpapier gepressten Salzes:

I. 0,2960 Grm. Substanz verloren, bis 110° erhitzt, 0,0298 Grm. H_2O.

II. 0,2662 Grm. entwässerte Substanz gaben nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0,0815 Grm. SO_4Na_2.

Berechnet für:

$$C_6H_3\begin{cases}C_3H_5\\OCH_3\\O\\C\\H_2\end{cases}COONa + 1^1/_2\,H_2O$$

		gefunden: I.	II.
$1^1/_2\,H_2O$	= 10,00 %	10,07	—
ber. auf trockne Substanz:			
Na	= 9,43 „	—	9,91

Einwirkung von Thymol auf Monochloressigsäure.

Auf dem Wasserbade schmilzt man 15 Grm. Thymol und 10 Grm. Monochloressigsäure und fügt dazu allmählich etwas mehr, als die äquivalente Menge Natronlauge (30 Grm.

vom spec. Gew. 1,34). Die Flüssigkeit erhitzt sich stark, und noch während der Operation scheiden sich aus ihr Krystallblättchen ab. Die unter gutem Umrühren ziemlich weit eingedampfte Masse wird in Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt, wobei sich die neue Säure in kleinen, weissen Nadeln abscheidet, welche aber, selbst nach öfterem Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder Alkohol, ihren starken Geruch nach Thymol nicht verlieren. Zur vollständigen Reinigung wurde durch Neutralisation mit kohlensaurem Natron das Natronsalz der neuen Säure dargestellt, und diese selbst mit Salzsäure aus der Lösung desselben abgeschieden. Beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol schieden sich lange, glasglänzende Nadeln ab, welche, wie die Analyse zeigt, aus vollkommen reiner Säure bestehen.

I. 0,1332 Grm. der bei 110° getrockneten Substanz gaben, mit Kupferoxyd und Sauerstoff im offenen Rohre verbrannt, 0,1000 Grm. H_2O und 0,3383 Grm. CO_2.

II. 0,1751 Grm., auf dieselbe Weise verbrannt, lieferten 0,1224 Grm. H_2O und 0,4430 Grm. CO_2.

Die Oxythymylessigsäure: $C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\\O\\C\,H_2\end{matrix}\right\}COOH$

		enthält:			gefunden: I.	II.
C_{12}	=	144	=	69,23 %	69,26	68,99
H_{16}	=	16	=	7,69 „	8,34	7,77
O_3	=	48	=	23,08 „	—	—
		208		100,00		

Die Säure ist in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Die Krystalle schmelzen bei 148°, bei 132° erstarren sie wieder zu einer weissen krystallinischen Masse.

Die Bildung der Säure verläuft folgendermaassen:

$$C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\\OH\end{matrix}\right. + C\left\{\begin{matrix}Cl\\H_2\end{matrix}\right\}COOH + 2\,NaOH$$

Thymol

$$= NaCl + 2H_2O + C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\\O\\C\,H_2\end{matrix}\right\}COONa.$$

Die Oxythymylessigsäure lässt sich leicht destilliren und schiesst in der gekühlten Vorlage in langen, spitzen wasserklaren Nadeln an. Eine Verbrennung des Destillates, welches einen schwach brenzlichen Geruch angenommen, gab sowohl für Kohlenstoff, als für Wasserstoff zu hohe Werthe (C = 70,03, H = 8,26 %); dieses Resultat lässt auf eine theilweise Zersetzung, auf einen geringen Gehalt an Thymol, schliessen.

Einwirkung von Phenol auf Dibrombernsteinsäure.

Lässt man der Giacosa'schen Darstellungsweise analog 10 Grm. Phenol, 14 Grm. Dibrombernsteinsäure und 30 Grm. Natronlauge auf einander einwirken, löst den gewonnenen Krystallbrei in Wasser und versetzt die Lösung mit Salzsäure, so ist, selbst nach längerem Stehen, die Abscheidung eines Körpers nicht zu bemerken. Die mit Salzsäure versetzte Lösung wurde deshalb eingedampft und der erhaltene krystallinische Rückstand mit Alkohol ausgezogen; ungelöst blieb eine weisse Masse aus Würfelchen von Chlornatrium und Bromnatrium bestehend. Der alkoholische Auszug hinterliess nach längerem Absaugen unter dem Exsiccator statt der erwarteten Krystalle einen braun gefärbten, syrupartigen Rückstand von angenehm ätherischem Geruch. Beim Waschen mit Wasser setzt er sich als schwer flüssige Schicht am Boden ab; bei der Destillation mit Wasserdämpfen geht er als ganz klare Flüssigkeit über. Eine Probe der Substanz, mit Kalk geglüht und mit salpetersaurem Silber behandelt, zeigt, dass sie noch Brom, sogar in ziemlicher Menge, enthielt; die quantitative Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und des Broms gaben keinen Aufschluss.

Eine weitere Reinigung der Substanz war wegen der geringen Menge, welche ich erhalten hatte, nicht gut vorzunehmen; ihr Gehalt an Brom lässt jedenfalls erkennen, dass die Einwirkung des Phenols auf Dibrombernsteinsäure bei der eben beschriebenen Behandlung nicht in der gewünschten Weise verläuft; ich gedenke deshalb noch den Versuch zu machen, die Natronsalze beider Körper, in analoger Weise

wie bei der Bildung der Oxyphenylpropionsäure, auf einander einwirken zu lassen, und hoffe ich darüber nächstens berichten zu können.

Einwirkung von Orcin auf Monochloressigsäure.

Die glatte Umsetzung von einbasischen Phenolen mit Monochloressigsäure regte die Frage an, ob auch zweibasische Phenole ein ähnliches Verhalten zeigen. Die Versuche, welche mit dem Orcin angestellt wurden, haben ein günstiges Resultat ergeben: es entsteht eine zweibasische Säure, welche in ihren Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit den vorher beschriebenen erkennen lässt.

Das beste Verfahren zu ihrer Darstellung ist folgendes: Zu einer auf dem Wasserbade geschmolzenen Mischung von 62 Grm. Orcin und 100 Grm. Monochloressigsäure fügt man nach und nach 540 Grm. Natronlauge (31 %). Die eintretende Reaction ist sehr heftig, bald geräth die Flüssigkeit in's lebhafteste Sieden, und wenn ungefähr $^3/_4$ der Natronlauge eingetragen ist, erstarrt die ganze Masse zu einem schwach gelblich gefärbten Brei, welchem man unter gutem Umrühren noch den Rest der Natronlauge zusetzt. Löst man die erkaltete Masse in Wasser und säuert mit Salzsäure an, so scheidet sich aus der Lösung eine grosse Menge weisser Körnchen ab, welche sich nach kurzer Zeit zu Boden setzen. Nachdem sie auf dem Saugfilter einige Male mit kaltem Wasser ausgewaschen sind, werden sie aus heissem Wasser umkrystallisirt und stellen dann weisse Flocken dar, welche, wie das Mikroskop zeigt, aus zarten spitzen Nädelchen bestehen.

Die Einwirkung des Orcins verläuft gemäss der Gleichung:

$$C_6H_3(CH_3)\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + 2C\begin{cases}Cl\\H_2\end{cases}COOH + 4NaOH$$

$$= 2NaCl + 4H_2O + C_6H_3(CH_3)\begin{cases}C\begin{cases}H_2\\O\end{cases}COONa\\C\begin{cases}O\\H_2\end{cases}COONa.\end{cases}$$

Bei der eben besprochenen Darstellung sind Monochloressigsäure und Natronlauge in kleinem Ueberschusse angewandt; nimmt man der Gleichung entsprechende Mengen, so erhält man immer ein noch stark gelb gefärbtes Product, welches selbst durch öfteres Neutralisiren mit kohlensaurem Kalk und Soda und nachheriges Wiederausfällen, Umkrystallisiren und Reinigen mit Thierkohle nicht weiss zu bekommen ist. Die Ursache davon liegt wahrscheinlich in der theilweisen Zersetzung der Monochloressigsäure beim Kochen mit Natronlauge.

Zur schnelleren Reingewinnung der vorher beschriebenen Säuren ist es empfehlenswerth, Monochloressigsäure und Natronlauge im Ueberschuss zuzufügen.

Die Analysen des bei 110° getrockneten reinen Körpers gaben folgende Resultate:

I. 0,1212 Grm., mit Kupferoxyd und Sauerstoff im offnen Rohre verbrannt, lieferten 0,0583 Grm. H_2O und 0,2429 Grm. CO_2.

II. 0,1121 Grm., auf dieselbe Weise verbrannt, lieferten 0,0540 Grm. H_2O und 0,2258 Grm. CO_2.

Dioxyorcyldiessigsäure: $C_6H_3(CH_3)\begin{cases} C\begin{matrix}H_2\\O\end{matrix}\}COOH \\ C\begin{matrix}O\\H_2\end{matrix}\}COOH \end{cases}$

	enthält:			gefunden: I.	II.
C_{11}	= 132	=	55,00 %	54,66	54,95
H_{12}	= 12	=	5,00 „	5,34	5,35
O_6	= 96	=	40,00 „	—	—
	240		100,00		

Sie ist eine starke zweibasische Säure, welche Kohlensäure aus ihren Salzen leicht austreibt. In kochendem Wasser ist sie ziemlich, in Aether und Alkohol leicht löslich, Umkrystallisiren aus Alkohol ist jedoch deshalb nicht rathsam, weil sie sich damit schon beim Stehen in der Kälte ätherificirt. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 216—217°.

Auf dem Platinblech schmilzt sie zu einer dunklen Flüssigkeit, welche bei weiterem Erhitzen sich unter vollständiger Verflüchtigung entzündet.

Eisenchlorid erzeugt in einer Lösung von Dioxyorcyldiessigsäure einen röthlich gelben, flockigen Niederschlag, welcher sich beim Erhitzen nicht merklich verändert.

Um den Zusammenhang dieser Säure mit der Oxyphenylessigsäure und Oxyphenylpropionsäure klar hervortreten zu lassen, wählte ich für sie den ganz analog gebildeten Namen Dioxyorcyldiessigsäure, wobei unter Dioxyorcyl das zweibasische Radical $\left(C_6H_3(CH_3)\begin{Bmatrix}O\\O\end{Bmatrix}''\right)$ zu verstehen ist.

Salze der Dioxyorcyldiessigsäure.

Das Natronsalz wird durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Natron, Filtriren und Eindampfen in warzenförmigen gelblichen Gebilden erhalten, welche durch öfteres Umkrystallisiren allmählich weiss werden.

I. 0,3984 Grm. lufttrockner Substanz verloren beim Erhitzen bei 150° 0,0634 Grm. H_2O.

II. 0,3350 Grm. entwässerte Substanz gaben nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1623 Grm. SO_4Na_2.

Das Natronsalz: $C_6H_3(CH_3)\begin{Bmatrix}C\begin{Bmatrix}H_2\\O\end{Bmatrix}COONa\\C\begin{Bmatrix}O\\H_2\end{Bmatrix}COONa\end{Bmatrix} + 3H_2O$

	enthält:	gefunden: I.	II.
$3H_2O$	= 15,88 %	15,89	—
in trockner Substanz:			
Na_2	= 16,08 %	—	15,69

In Wasser ist das Natronsalz ausserordentlich leicht löslich und erstarrt erst dann krystallinisch, wenn das Wasser durch Abdampfen fast vollständig verjagt ist; in Alkohol löst es sich erst beim Erhitzen und krystallisirt aus ihm in prachtvollen, sternförmig gruppirten Nadeln aus.[1])

[1]) Ein Versuch, das Natronsalz der Dioxyorcyldiessigsäure zu elektrolysiren, wurde angestellt, um zu untersuchen, ob dieses dabei unter Abspaltung von $2CO_2$ und 2 Na einen Körper hinterlässt, den man am besten als Aethylenoxydhydrat ansieht, dessen 2 H durch das zweiwerthige Orcyl vertreten sind:

Das Kalisalz, in analoger Weise wie das Natronsalz dargestellt, krystallisirt aus wässriger Lösung in blumenkohlartigen Gebilden, welche sich bei langsamem Abscheiden zu strahligen Aggregaten vereinigen. Es ist in heissem Alkohol wenig löslich und schiesst daraus in kurzen, klaren Nadeln an. Beim Erhitzen im Luftbade bräunt es sich; bei einigen Versuchen verlor es verschiedene Mengen von Wasser.

0,5005 Grm. lufttrockner Substanz gaben, mit Schwefelsäure abgeraucht, 0,2355 Grm. SO_4K_2.

$$\text{Das Kalisalz: } C_6H_3(CH_3)\left\{\begin{array}{l} C\left.\begin{array}{l}H_2\\O\end{array}\right\}COOK \\ C\left.\begin{array}{l}O\\H_2\end{array}\right\}COOK \end{array}\right. + 3H_2O$$

	enthält:	gefunden:
K_2 =	21,08 %	21,09

$$C_6H_3(CH_3)\left\{\begin{array}{l} C\left.\begin{array}{l}H_2\\O\end{array}\right\}COONa \\ C\left.\begin{array}{l}O\\H_2\end{array}\right\}COONa \end{array}\right. = C_6H_3(CH_3)\left\{\begin{array}{l} C\begin{array}{l}H_2\\O\end{array} \\ C\begin{array}{l}O\\H_2\end{array} \end{array}\right. + 2\,CO_2 + Na_2.$$

Leitet man einen durch 6 Bunsen'sche Elemente erzeugten galvanischen Strom durch die concentrirte Lösung des dioxyorcyldiessigsauren Natrons, so entweicht ein Gas, welches Kalkwasser sofort trübt und, über Natronlauge aufgefangen, an der Flamme unter heftigem Knall explodirt.

Die Lösung färbte sich während des Durchgehens des Stromes immer dunkler, die Abscheidung eines Oeles ist jedoch nicht wahrzunehmen; beim Abdampfen der Lösung scheidet sich unverändertes Natronsalz wieder ab; durch Ausschütteln mit Aether wird der Lösung Nichts entzogen.

Um zu prüfen, ob sich in den entweichenden Gasen ausser Kohlensäure ein kohlenstoffhaltiges Gas befand, wurden sie, nachdem sie durch Natronlauge und eine alkalische Lösung von Pyrogallussäure gegangen, durch eine Röhre mit glühendem Kupferoxyd geleitet; eine Trübung des Kalkwassers, durch welches nachher das Gas entwich, war selbst nach längerem Durchleiten nicht zu bemerken.

Die übrige Lösung wurde mit Salzsäure versetzt und dann auch das Filtrat der abgeschiedenen Säure mit Aether ausgeschüttelt, auch hieraus nahm derselbe Nichts auf.

Es ist wahrscheinlich, dass die Zersetzung durch den elektrischen Strom bei der eventuellen Bildung des vorerwähnten Körpers nicht stehen bleibt, sondern auch dieser weiter zerlegt wird.

Dioxyorcyldiessigsaurer Kalk scheidet sich bei raschem Eindampfen in dünnen Blättern, bei langsamem Abdunsten in kleinen, harten Krystallen aus. Er krystallisirt mit 2 Molekülen H_2O.

I. 0,3166 Grm. lufttrockner Substanz verloren beim Erhitzen bis 120° 0,0345 Grm. H_2O.

II. 0,2812 Grm. entwässerte Substanz gaben, mit Schwefelsäure abgeraucht, 0,1355 Grm. SO_4Ca.

III. 0,0895 Grm. derselben Substanz lieferten, mit Kupferoxyd und Sauerstoff im offenen Rohre verbrannt, 0,0320 Grm. H_2O und 0,1548 Grm. CO_2.

Berechnet auf:

$$C_6H_3(CH_3)\begin{cases} C\begin{matrix}H_2\\O\end{matrix}\Big\}COO \\ O \\ C\begin{matrix}H_2\\O\end{matrix}\Big\}COO \end{cases} Ca + 2H_2O.$$

		Gefunden.		
		I.	II.	III.
$2H_2O$	= 11,4 %	11,2	—	—

Ber. auf trockne Substanz:

C_{11}	= 132	= 47,48 %	—	—	47,17
H_{10}	= 10	= 3,61 „	—	—	3,97
O_6	= 96	= 34,53 „	—	—	—
Ca	= 40	= 14,38 „	—	14,17	—
	278	100,00			

Das Kalksalz ist in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol schwer löslich.

Bei der trocknen Destillation schwärzt es sich durch die ganze Masse; zuletzt, bei starker Erhitzung, geht ein braunes, brenzlich riechendes, zähflüssiges Oel über, welches weder zum Krystallisiren gebracht, noch überhaupt gereinigt werden konnte.

Das dioxyorcyldiessigsaure Kupfer fällt bei Zusatz von Kupfervitriol zur wässrigen Lösung des Natronsalzes als schmutzig grün gefärbter, dickflockiger Niederschlag aus.

Das Bleisalz, durch Neutralisation der Säure mit kohlensaurem Blei erhalten, krystallisirt in dünnen, glasglänzenden Blättchen.

Dioxyorcyldiessigsäure-Aethyläther.

Schon bei dem Versuche, Dioxyorcyldiessigsäure aus Alkohol umzukrystallisiren, bildet sich, wie erwähnt, der Aether. Die beste Ausbeute wird erhalten, wenn man durch eine alkoholische Lösung der Säure Salzsäure leitet, noch einige Zeit im Wasserbade stark erhitzt und dann das erhaltene Product in Wasser giesst. Es scheidet sich dabei ein schweres, sehr zähes Oel ab, welches bei der Reinigung mit Wasserdämpfen ein Destillat liefert, das zwar einen angenehm ätherischen Geruch angenommen hat, aus welchem sich aber selbst nach längerer Zeit Nichts abscheidet. Bei dem Versuche, das zurückgebliebene Oel mit Chlorcalcium zu trocknen, erstarrte die ganze Masse zu einem festen, krystallinischen Brei, welcher beim Destilliren im Vacuum ebenfalls kein reines Product gab. Der Aether wurde deshalb aus der Chlorcalciumverbindung mit Wasser wieder abgeschieden, mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung nochmals mit Chlorcalcium entwässert, filtrirt und der zur Lösung verwandte Aether unter dem Exsiccator verdunstet. Es hinterblieb eine schmierige, braun gefärbte Masse, welche, auf eine Gypsplatte gebracht, sich schnell entfärbte und unter dem Exsiccator vollständig erstarrte. Beim Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol erhält man daraus eine schneeweisse Masse.

I. 0,0855 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz lieferten, im offnen Rohre verbrannt, 0,0543 Grm. H_2O und 0,1899 Grm. CO_2.

II. 0,0792 Grm. Substanz gaben 0,0495 Grm. H_2O und 0,1754 Grm. CO_2.

Diese Werthe führen zu der Zusammensetzung:

$$C_{15}H_{20}O_6 = C_6H_3(CH_2)\begin{cases} C\begin{matrix}H_2\\O\end{matrix}\Big\}COOC_2H_5 \\ C\begin{matrix}O\\H_2\end{matrix}\Big\}COOC_2H_5 \end{cases}$$

	Berechnet.			Gefunden. I.	II.
C_{15}	= 180	=	60,81	60,57	60,39
H_{20}	= 20	=	6,76	7,06	6,83
O_6	= 96	=	32,43	—	—
	296		100,00		

Der Dioxyorcyldiessigsäure-Aethyläther stellt eine flockige Krystallmasse dar, welche aus kleinen Nädelchen besteht, deren Schmelzpunkt bei 107° liegt. Nach dem Schmelzen erstarrt der Aether zu warzenförmigen Gebilden. In Wasser ist er unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich; aus diesen Lösungen wird er durch Wasser als Oel abgeschieden.

Ueberschichtet man dieses mit concentrirtem wässrigem Ammoniak, so scheiden sich nach einiger Zeit körnige Blättchen des

Dioxyorcyldiessigsäure-Amids

aus. Aus Wasser umkrystallisirt, mit Alkohol und Thierkohle gereinigt, stellt es zarte, weisse Flocken dar, welche selbst unter dem Mikroskop ein krystallinisches Gefüge nicht erkennen lassen.

Eine Stickstoffbestimmung der bei 110° getrockneten Masse ergab:

0,2242 Grm. Substanz lieferten bei 758 Mm. Bar. und 20° 22,5 Ccm. N.

Berechnet auf das Amid:	Gefunden:
N = 11,76 %	11,46

Die Umwandlung des Aethers in das Amid veranschaulicht die Gleichung:

$$C_6H_3(CH_3)\begin{cases} CH_2\{O\}COOC_2H_5 \\ O\{CH_2\}COOC_2H_5 \end{cases} + 2NH_3 = 2C_2H_5OH + C_6H_3(CH_3)\begin{cases} CH_2\{O\}CO.NH_2 \\ O\{CH_2\}CO.NH_2. \end{cases}$$

Löst man das Amid in heisser Salzsäure, so scheidet sich beim Erkalten das salzsaure Dioxyorcyldiessigsäure-Amid in zarten, strahlig gruppirten Nädelchen ab.

Verhalten der Dioxyorcyldiessigsäure gegen Salpetersäure.

Kalte Salpetersäure bewirkt beim Zusammenbringen mit Dioxyorcyldiessigsäure nur eine schwache Dunkelfärbung

der letzteren; erwärmt man aber etwa 100 Grm. Salpetersäure (spec. Gew. 1,12) auf dem Wasserbade und trägt nach und nach 20 Grm. Dioxyorcyldiessigsäure ein, so beginnt die Masse beim jedesmaligen Zufügen unter Ausstossung rother Dämpfe auf's Heftigste zu sieden und zu stossen. Um Ueberschäumen zu verhüten, muss man das Becherglas vom Wasserbade herunternehmen. Nach Beendigung der Reaction entsteht eine schön carminroth gefärbte Lösung, welche bei jedesmaligem Eintragen der Säure, was nur in kleinen Portionen geschehen darf, sich zuerst dunkel graugrün färbt, bei schwacher Erwärmung aber wieder in's lebhafteste Sieden geräth, und zuletzt die schön gefärbte klare Lösung giebt, aus welcher sich beim Erkalten ein rother pulveriger Niederschlag in ziemlicher Menge absetzt. Man gewinnt diesen noch besser, wenn man nach Beendigung der Reaction die ganze Masse in eine grössere Quantität kaltes Wasser giesst, welches Alles, mit Ausnahme des oben erwähnten rothen Körpers, löst, den man durch gutes Auswaschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle reinigt.

Er stellt dann ein hellrothes Pulver dar, welches, bei 100° getrocknet, der Analyse unterworfen wurde.

I. 0,0912 Grm. Substanz, mit Kupferoxyd und vorgelegten Kupferspiralen verbrannt, lieferten 0,0338 Grm. H_2O und 0,1544 Grm. CO_2.

II. 0,2501 Grm. Substanz gaben 11 Ccm. N (T. = 18°; Bar. = 749 Mm.).

Diese Werthe führen zu der Zusammensetzung der Mononitrodioxyorcyldiessigsäure:

$$C_{11}H_{11}NO_8 = C_6H_2\left\{\begin{matrix} NO_2 \\ (CH_3) \\ \\ \end{matrix}\right.\left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} CH_2 \\ O \end{matrix}\right\}COOH \\ \left.\begin{matrix} O \\ CH_2 \end{matrix}\right\}COOH. \end{matrix}\right.$$

	Berechnet.			Gefunden. I.	II.
C_{11}	= 132	=	46,32	46,17	—
H_{11}	= 11	=	3,86	4,11	—
N	= 14	=	4,91	—	5,00
O_8	= 128	=	44,91	—	—
	285		100,00		

In Alkohol und Aether ist die Mononitrodioxyorcyldiessigsäure leicht löslich, bei 140° schmilzt sie zu einer rothen Flüssigkeit, auf dem Platinblech schmilzt sie unter Schwärzung, bei stärkerem Erhitzen verflüchtigt sie sich vollständig.

Die dem blossen Auge amorph erscheinende Masse erweist sich unter dem Mikroskop als aus sehr kleinen, spitzen Pyramiden zusammengesetzt.

Dampft man das bei der Darstellung dieser Säure erhaltene Filtrat stark ein und lässt es dann längere Zeit unter dem Exsiccator stehen, so erhält man einen schwarzen Syrup, in welchem sich darin herumschwimmende Kryställchen erkennen lassen. Bringt man diese Masse, wenn sie unter dem Exsiccator nicht mehr weiter eintrocknet, auf eine Gypsplatte, so hinterbleibt ein schwach gelblich gefärbtes Produkt, welches nach Umkrystallisiren aus Alkohol völlig farblose monokline Täfelchen bildet.

0,2407 Grm. Substanz lieferten 11,5 Ccm. N-Gas bei 750 Mm. Bar. und 23°.

Eine Verbrennung mit der noch übrigen Substanz verunglückte leider, die Stickstoffbestimmung macht es jedoch wahrscheinlich, dass dieser Körper eine mit der vorhergehend beschriebenen isomere Mononitrodioxyorcyldiessigsäure ist.

Berechnet für:	Gefunden:
Dinitrodioxyorcyldiessigsäure:	
N = 8,48 %	—
Mononitroorcin:	
N = 8,22 %	—
Mononitrodioxyorcyldiessigsäure:	
N = 4,91 %	5,31

In Alkohol, Aether und Wasser ist der Körper leicht löslich.

Die Resultate der vorstehenden Untersuchung sind, kurz zusammengefasst, folgende:

Phenol und phenolartige Körper wirken auf halogensubstituirte Fettsäuren im Beisein von Natronlauge derart

ein, dass die Halogenatome durch die Oxy(phenyl- etc.)radicale ersetzt werden. Es entstehen so neue Säuren von sehr grosser Beständigkeit: die Oxyphenylpropionsäure, die Oxythymylessigsäure und die Oxeugenylessigsäure. Als erstes Glied dieser Säuren ist die von W. Heintz schon dargestellte Phenoxacetsäure anzusehen.

Zweibasische Phenole, wie Orcin, wirken in analoger Weise: durch Umsetzung mit 2 Molekülen Monochloressigsäure entsteht die zweibasische Dioxyorcyldiessigsäure.

Die Einwirkung des Phenols auf Dibrombernsteinsäure hat kein genügendes Resultat ergeben.

Sämmtliche hier beschriebene Säuren krystallisiren gut; Kohlensäure wird von ihnen schon in der Kälte ausgetrieben, die dabei sich bildenden Salze sind nicht sehr krystallisationsfähig, einige zerfliessen schon an der Luft.

Oxyphenylpropionsäure und Dioxyorcyldiessigsäure ätherificiren sich schon beim Stehen ihrer alkoholischen Lösung.

Durch Ueberschichtung der Aether mit Ammoniak entstehen sehr leicht die Amide der Säuren.

Auf Oxyphenylpropionsäure wirkt Brom einfach substituirend ein unter Bildung der Monobromoxyphenylpropionsäure.

Durch Behandlung mit Salpetersäure entstehen aus Dioxyorcyldiessigsäure zwei isomere Mononitrodioxyorcyldiessigsäuren.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, December 1879.

Ueber Platojodonitrite;

von

L. F. Nilson.[1])

Nachdem ich in einer früheren Abhandlung[2]) die sogenannten Doppelnitrite des Platins, oder richtiger die Platonitrite, ausführlich beschrieben habe, theile ich im Folgenden die Resultate mit, welche bei Behandlung derselben mit Jod und Alkohol erhalten wurden.

Wie bekannt, hat Blomstrand[3]) gefunden, dass das Kaliumplatonitrit die Fähigkeit hat, direct zwei Atome Chlor oder Brom aufzunehmen und damit die wohl charakterisirten Verbindungen

$$K_2 . 4 NO_2 . Pt Cl_2,$$
$$K_2 . 4 NO_2 . Pt Br_2$$

zu bilden. Versucht man, um ein analoges Jodsalz zu erhalten, die Lösung eines Platonitrits, z. B. von Kalium oder Barium, mit Jod zu behandeln, so findet man, dass das feste Jod nur sehr langsam und schwierig von derselben aufgenommen wird. Weit leichter gelingt die Reaction durch Zufügen einer alkoholischen Jodlösung. Lässt man dabei genau 2 Atome Jod bei gewöhnlicher Temperatur auf 1 Mol. der Platonitrite einwirken, so scheidet die dunkel rothbraune Flüssigkeit nach freiwilligem Verdunsten eine Verbindung in kleinen schwarzen, wohlgebildeten Krystallen aus, welche ohne Zweifel aus einem, den genannten Chlor- und Bromsalzen Blomstrand's entsprechenden Additionsproduct bestehen muss. Die so erhaltene Verbindung wurde aber nicht näher untersucht und zwar aus dem Grunde, weil die Reaction bei etwas erhöhter Temperatur einen ganz anderen Verlauf nimmt, und es von weit grösserem Interesse war, denselben zu verfolgen. Schon bei 30—40° tritt nämlich

---

[1]) Aus Nova Acta Reg. Soc. Sc. Ups. Ser. III vom Verfasser mitgetheilt.

[2]) Dies. Journ. [2] 16, 241.

[3]) Dies. Journ. [2] 3, 214.

eine stürmische Entwicklung von Gasen ein, unter denen der Aldehyd durch seinen charakteristischen Geruch und sein Verhalten zu ammoniakalischer Silberlösung leicht zu erkennen war. Die dunkle Flüssigkeit wird mittlerweile heller und heller, und zuletzt, wenn die Reaction vollendet ist, schön bernsteingelb. Nach Verdunsten der Lösung erhält man grosse, gelbe, sehr schöne Krystalle, welche nur halb so viel Stickstoff enthalten, wie die Platonitrite, aus welchen sie entstanden sind.

Die erwähnte Reaction, welche bei Behandlung der Platonitrite mit alkoholischem Jod stattfindet, scheint in zwei verschiedenen Phasen zu verlaufen. Zuerst addirt sich ohne Zweifel 1 Mol. Jod zu dem Platonitrite und giebt das Jodid

$$\left.\begin{matrix}K{-}O{-}NO{=}NO{-}O\\K{-}O{-}NO{=}NO{-}O\end{matrix}\right\rangle Pt\left\langle\begin{matrix}J\\J'\end{matrix}\right.,$$

worin also das Platin vierwerthig anzunehmen ist; erhöht man dann die Temperatur der Lösung, so nimmt ausser Jod auch der anwesende Alkohol an der Reaction Theil, und schon bei 30—40° tritt die wesentliche Veränderung ein, dass das soeben vierwerthig gewordene Platin wieder dadurch zweiwerthig wird, dass zwei Gruppen NO—O aus dem Molekül austreten, einen Theil des Alkohols zu Aldehyd oxydiren, mit einem anderen Theil wahrscheinlich Aethylnitrit bilden und von den beiden in das Radical eintretenden Jodatomen ersetzt werden. Die stattfindende Reaction wird durch folgende Formel versinnlicht:

$$K_2 . 4\,NO_2 . Pt + J_2 + 3\,C_2H_6O = K_2 . N_2O_4J_2 . Pt + C_2H_4O + 2\,[C_2H_5 . O . NO] + 2\,H_2O.$$

Kann man nun die Constitution der Platonitrite durch die Formel

$$\left.\begin{matrix}R{-}O{-}NO{=}NO{=}O\\R{-}O{-}NO{=}NO{=}O\end{matrix}\right\rangle Pt$$

ausdrücken, so wird die der Jodverbindungen:

$$\left.\begin{matrix}R{-}O{-}NO{=}J\\R{-}O{-}NO{=}J\end{matrix}\right\rangle Pt.$$

Aus mehreren, unten näher erörterten Gründen kann

man nämlich diese Jodverbindungen durchaus nicht als gewöhnliche Doppelsalze oder sogenannte moleculare Verbindungen von Nitriten mit Platinjodür auffassen. Man muss vielmehr annehmen, dass dieselben ein aus Platin, Jod, Sauerstoff und Stickstoff zusammengesetztes negatives Radical enthalten. In Uebereinstimmung mit der schon für die Platonitrite von mir benutzten Benennung kann man dasselbe Platodijodonitrosyl nennen; mit zwei Hydroxylgruppen giebt dasselbe die zweibasische Platodijododinitrosylsäure, welche den Salzen, die ich kurz Platojodonitrite nenne, zu Grunde liegt.

Diese Auffassung von der chemischen Constitution der in Rede stehenden Verbindnngen dürfte dadurch hinlänglich begründet sein, dass weder Schwefelwasserstoff, noch Schwefelammonium aus der Lösung z. B. des Kalium- oder Bariumsalzes Schwefelplatin sogleich niederschlägt; erst nach Verlauf einiger Zeit erfolgt nämlich Fällung; ferner dadurch, dass Alkalicarbonat keine Veränderung darin bewirkt; dass Schwefelsäure aus dem Bariumsalze unlösliches, rein weisses Sulfat fällt und eine klar gelbe, die freie Platojodonitrosylsäure enthaltende Flüssigkeit hinterlässt, welche erst nach mehreren Stunden etwas Platinjodür fallen lässt und nur allmählich zersetzt wird; dass Schwefelsäure und Stärke keine Jodreaction sogleich verursachen, die Blaufärbung tritt nämlich erst nach Verlauf einiger Zeit oder sogleich nach Hinzufügen von Chlorwasser oder Kaliumnitrit ein; dass Silbernitrat nicht Jodsilber, sondern Silberplatojodonitrit ausfällt, wie unter diesem Salze weiter angegeben ist; dass dieses Salz bei erhöhter Temperatur erst rothgelbe Dämpfe von salpetriger Säure und dann violette Joddämpfe abgiebt; dass mehrere Verbindungen, z. B. die Ammonium-, Mangan-, Kobalt-, Nickel-, Ferro- und Ferridsalze eine unerwartete Beständigkeit zeigen: alles Umstände, die nicht zu erklären wären, insofern die Eigenschaften der eingehenden Constituenten von salpetriger Säure, Platin und Jod eben durch ihr Zusammenschliessen zu dem angenommenen Radical eine sehr bedeutende Abänderung erlitten haben.

Der Umstand, dass Aldehyd ohne Ausscheidung metal-

lischen Platins bei der in Rede stehenden Reaction, wie schon erwähnt, auftreten kann, zeigt überdies, mit welcher ausserordentlichen Stärke die Stickstoff- und Platinatome mit einander verbunden sind; jedoch bleibt es bemerkenswerth, dass gerade die dem Platin am nächsten liegenden Nitrosylgruppen entfernt werden, was aus dem Verhalten des Silbersalzes in der Hitze deutlich hervorgeht. Aus den angeführten Verhältnissen erhellt, dass die oben angeführte Constitutionsformel der Platojodonitrite die einzig mögliche ist; man muss darin dreiwerthiges Jod annehmen, welches mit zwei seiner Affinitäten Stickstoff bindet und mit der dritten dem Platin angelagert ist. Die jodhaltigen Derivate der Platonitrite werden somit wahre Mittelglieder zwischen denselben und den Jodoplatiniten, und die Existenz einer dergleichen Salzreihe scheint mir auch in der Hinsicht von Interesse zu sein, dass man dieselbe als eine nicht unwichtige Bestätigung der Ansicht Blomstrand's über die Constitution der Haloiddoppelsalze ansehen kann. Hat nämlich die Zusammensetzung der Platonitrite in der ersten der drei folgenden Formeln:

$$\left.\begin{matrix} R-O-NO=NO-O \\ R-O-NO=NO-O \end{matrix}\right\rangle Pt,$$

$$\left.\begin{matrix} R-O-NO=J \\ R-O-NO=J \end{matrix}\right\rangle Pt,$$

$$\left.\begin{matrix} R-J=J \\ R-J=J \end{matrix}\right\rangle Pt,$$

nach ihm ihren wahren Ausdruck gefunden — und es dürfte schwierig bleiben, einen besseren zu ersinnen — so geht aus der zweiten Formel als Uebergangsglied auch deutlich hervor, dass den Jodoplatiniten die in der dritten Formel angegebene rationelle Zusammensetzung zukommen muss.

Unter den untersuchten Salzen sind nur einige direct aus den betreffenden Platonitriten durch Behandlung mit Jod und Alkohol dargestellt. Die Reaction verläuft dabei vollkommen glatt; nur ein verhältnissmässig sehr geringer Theil des angewandten Platonitrits erleidet nämlich eine andere tiefer gehende Zersetzung, indem an den Rändern

des Becherglases ein unbedeutender fester, schwarzer Absatz sich abscheidet. Da indessen die fraglichen Platojodonitrite in Wasser sehr leicht löslich sind, der erwähnte schwarze Körper dagegen unlöslich, so braucht man denselben nur durch Filtriren abscheiden, um aus dem Filtrate die Jodosalze nach Abdampfen zur Krystallisation rein zu erhalten. Die meisten Salze sind durch doppelte Zersetzung des Bariumplatojodonitrits mit Sulfaten anderer Metalle dargestellt. Nur ausnahmsweise musste man in einigen Fällen andere Methoden erwählen, z. B. zur Darstellung von Silber-, Blei- und Hydrargyroverbindungen, welche aus der Bariumsalzlösung mit den resp. Nitraten gefällt wurden.

Die Silber-, Thallium-, Blei- und Hydrargyrosalze sind in Wasser unlöslich, die übrigen werden davon sehr leicht aufgenommen und aus den concentrirten Lösungen oft in sehr schönen, gelben Krystallen gewonnen. Nur das Silbersalz ist vollkommen amorph. Die Salzlösungen der positiveren Metalle können bei 100° ohne Gefahr abgedampft werden; dies ist sogar der Fall mit dem Mangansalze. Lösungen schwächerer Basen dagegen entwickeln dabei salpetrige Säure und setzen ausserdem Platinjodür als einen schwarzen, glänzenden Ueberzug des Glases ab. Es ist deshalb besser, die Lösungen, welche zum Theil bei gewöhnlicher Temperatur bereitet werden müssen, immer im Vacuum über Schwefelsäure zu concentriren. Auch in diesem Falle findet oft spurenweise Zerlegung statt, und in einigen Fällen war es sogar unmöglich, die Salze in fester Form zu erhalten. So entwickeln die syrupdicken Lösungen der Chrom- und Thoriumverbindungen rothgelbe Dämpfe salpetriger Säure und werden somit vollkommen zersetzt; die Lösung des Kupfersalzes scheidet fortwährend einen schwarzen amorphen Körper ab, und es war deshalb nicht möglich, ein reines Präparat zu gewinnen. Auch die Salzlösungen der Erdmetalle zerfallen leicht, setzen aber dennoch die Verbindungen mehr oder weniger deutlich krystallisirt in fester Form ab. Ein Hydrargyrisalz scheint gar nicht existiren zu können. Versetzt man nämlich die Bariumplatojodonitritlösung mit einer äquivalenten Menge Quecksilber-

chlorid, so fällt alles Jod als Quecksilberjodid nieder, und das gelbe jodfreie Filtrat giebt nach dem Verdampfen kleine gelbe, noch nicht näher untersuchte Krystalle, wahrscheinlich von einem entsprechenden Bariumplatochloronitrat. Die Lösung liefert, wie das Jodonitrit, mit Ammoniak kleine weisse Nadeln, die in Folge ihres Verhaltens zur Salpetersäure wahrscheinlich aus dem Nitrite des Platosemidiamins bestehen.

In fester Form sind mehrere Salze sehr beständig und geben bei 100° nur das Krystallwasser zum Theil oder vollständig ab; einige werden dabei theilweise oder vollständig in Nitrit und Platinjodür, andere, deren Nitrite für sich bei dieser Temperatur nicht existiren können, unter Entbindung rother oder ausserdem auch violetter Dämpfe vollständig zerlegt. Beim Aufbewahren an der Luft und besonders im Sonnenlichte werden mehrere Salze leicht geschwärzt; dies rührt natürlich von einer an der Krystalloberfläche stattfindenden Zerlegung her.

Nach dieser Erörterung der allgemeinen Charaktere der Platojodonitrite will ich nur das bei der Analyse derselben angewandte Verfahren kurz erläutern, um dann endlich zur Beschreibung der einzelnen Verbindungen überzugehen.

Zur Bestimmung der metallischen Bestandtheile eines Platojodonitrites wurde dasselbe, sofern man ein in der Hitze beständiges Sulfat des positiven Metalls erhalten konnte, mit Schwefelsäure zur Bildung von Sulfat und metallischem Platin erhitzt, und der Rückstand gewogen. Nach dem Ausziehen des Sulfats mit Wasser oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel erfuhr man dann das Gewicht nicht nur des rückständigen Platins, sondern auch des gelösten Sulfats. In anderen Fällen wurde das Platonitrit für sich geglüht, und so unter Entbindung rothgelber und violetter Dämpfe von salpetriger Säure und Jod ein Rückstand erhalten, der aus Platin und einem Metalloxyd bestand; man wog denselben, zog das Oxyd mit Säuren oder auch nach dem Schmelzen dieses Gemisches mit Kaliumbisulfat durch Wasser aus, wog das reine Platin und hatte somit die beiden metallischen

Bestandtheile des Salzes bestimmt. Das Jod lässt sich aus schon erwähnten Gründen in diesen Verbindungen nicht als Jodsilber bestimmen, ehe die Platojodonitrite vollkommen zersetzt sind. Zu diesem Zwecke vermischte man in ein paar Fällen das Salz mit gebranntem Kalk, feuchtete das Gemisch mit Sodalösung, erhitzte dasselbe vorsichtig bis zum Glühen, zog mit Wasser aus, fällte die Lösung mit überschüssigem Silbernitrat, fügte zuletzt den in Wasser unlöslichen Rückstand des Gemisches, in überschüssiger Salpetersäure gelöst, hinzu und wog endlich das ausgeschiedene Jodsilber. Da indessen nach diesem Verfahren, aller angewandten Sorgfalt ungeachtet, etwas Jod leicht Gelegenheit zur Verflüchtigung findet, so führte ich alle übrigen Jodbestimmungen nach einer von Topsoe[1]) angegebenen Methode aus: ich löste das Salz im Wasser, fügte etwas Ammoniak und metallisches Zink hinzu, erhitzte im Wasserbade bis zur Beendigung der Wasserstoffentwicklung und schlug aus dem Filtrate das Jod als Jodsilber wie gewöhnlich nieder.

A. Verbindungen einwerthiger Metalle.

Kaliumplatojodonitrit, $K_2.N_2O_4J_2.Pt + 2H_2O$.

Dieses Salz, welches, wie schon erwähnt, durch Behandeln des entsprechenden Platonitrits mit Jod und Alkohol dargestellt wurde, krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten der Lösung in sehr grossen, glänzenden, röthlich gelben Säulen. An der Luft ist es beständig und verliert bei 100° nur sein Krystallwasser. Der Rückstand ist dunkler gefärbt. Auch die Lösung des Salzes wird bei 100° dunkler, was auf der Entstehung dieses rothgelben, wasserfreien Salzes beruhen dürfte. In Wasser löst sich das Salz in allen Verhältnissen und ist auch in Alkohol sehr leicht löslich.

Analyse:

1) 0,619 Grm. des gepressten Salzes verloren bei 100° 0,0335 Grm. Wasser und gaben dann nach Abtreiben mit Schwefelsäure und Glühen

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 9, 30 (1870).

einen Rückstand von 0,3475 Grm. Platin + Kaliumsulfat. Daraus nahm Wasser 0,1635 Grm. Sulfat = 0,0734 Grm. Kalium auf; der Platinrückstand wog 0,184 Grm.

2) 0,454 Grm. des Salzes verloren bei 100° 0,0245 Grm. an Gewicht, wurden dann mit Kalk vermischt, das Gemisch mit Sodalösung durchtränkt und in einem Platintiegel geglüht. Das aus der Lösung gewonnene Jodsilber wog 0,324 Grm., entsprechend 0,1751 Grm. Jod.

3) 0,3855 Grm. des Salzes gaben ebenso 0,2715 Grm. Jodsilber, entsprechend 0,1467 Grm. Jod.

4) 0,424 Grm. des Salzes gaben bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung nach Dumas' Verfahren 15,2 Ccm. Stickstoff bei 12,2° und 771 Mm.

	Berechnet.		Gefunden.			
			1.	2.	3.	4.
$K_2SO_4 + Pt$	372,2	56,55	56,14	—	—	—
K_2	78,2	11,89	11,86	—	—	—
Pt	198,0	30,08	29,72	—	—	—
J_2	254,0	38,59	—	38,57	38,06	—
N_2	28,0	4,25	—	—	—	4,31
O_4	64,0	9,72	—	—	—	—
$2H_2O$	36,0	5,47	5,48	5,40	—	—
	658,2	100,00				

Versetzt man Kaliumplatojodonitrit mit 1 Mol. in Alkohol gelöstem Jod und lässt die Flüssigkeit freiwillig verdunsten, so scheidet sich eine Verbindung in kleinen schwarzen, glänzenden, sehr schönen Krystallen aus. Dieselbe ist ohne Zweifel ein Platijodonitrit, durch Addition von den zwei Jodatomen zu dem Platojodonitrite entstanden. Leider habe ich noch nicht Gelegenheit gefunden, das Salz näher zu untersuchen.

Rubidiumplatojodonitrit, $Rb_2.N_2O_4J_2.Pt + 2H_2O$.

Aus einer Lösung, welche aus Rubidiumsulfat und Bariumplatojodonitrit gewonnen wurde, schied sich dieses Salz leicht in grossen citrongelben, gewöhnlich tafelförmigen Krystallen aus. Es hält sich gut an der Luft und verliert bei 100° seinen ganzen Wassergehalt. Das Salz löst sich in Wasser leicht.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

1) 0,566 Grm. des gepressten Salzes verloren bei 100° 0,026 Grm. an Gewicht und gaben dann nach Abtreiben und Glühen mit Schwefelsäure 0,35 Grm. Rubidiumsulfat + Platin, aus welchem Gemisch Wasser 0,203 Grm. Rubidiumsulfat löste, entsprechend 0,13 Grm. Rubidium; das rückständige Platin wog 0,147 Grm.

2) 0,6805 Grm. Salz verloren ebenso 0,033 Grm. an Gewicht bei 100° und lieferten 0,42 Grm. Rubidiumsulfat + Platin, wovon 0,2445 Grm. Rubidiumsulfat = 0,1565 Grm. Rubidium und 0,1755 Grm. Platin waren.

3) 0,5125 Grm. Salz lieferten, nach Reduction mit Zink in ammoniakalischer Lösung, 0,314 Grm. Jodsilber, entsprechend 0,1697 Grm. Jod.

	Berechnet.		Gefunden.		
			1.	2.	3.
$Rb_2SO_4 + Pt$	464,8	61,91	61,84	61,72	—
Rb_2	170,8	22,75	22,97	23,00	—
Pt	198,0	26,37	25,97	25,79	—
J_2	254,0	33,83	—	—	33,13
N_2O_4	92,0	12,25	—	—	—
$2H_2O$	36,0	4,80	4,60	4,85	—
	750,8	100,00			

Cäsiumplatojodonitrit, $Cs_2.N_2O_4J_2.Pt + 2H_2O$.

Aus dem entsprechenden Platonitrit, Jod und Alkohol dargestellt, krystallisirt dieses Salz sehr leicht auch aus der ziemlich verdünnten Lösung; es ist nämlich weit schwerer löslich, als die beiden schon beschriebenen Verbindungen. Die Krystalle sind ziemlich kleine, citrongelbe, glänzende, aber trübe Säulen, welche sich an der Luft unverändert halten. Bei 100° giebt das Salz sein ganzes Krystallwasser ab.

Analyse:

1) 0,5045 Grm. des gepressten Salzes verloren 0,0225 Grm. an Gewicht bei 100° und ergaben nach Abtreiben und Glühen mit Schwefelsäure 0,333 Grm. Cäsiumsulfat + Platin, aus welchem Gemisch Wasser 0,2145 Grm. Sulfat = 0,1576 Grm. Cäsium auszog, 0,1185 Grm. Platin zurücklassend.

2) 0,506 Grm. Salz verloren ebenso 0,022 Grm. Wasser bei 100° und lieferten 0,3345 Grm. Cäsiumsulfat + Platin, 0,215 Grm. Sulfat, entsprechend 0,158 Grm. Cäsium, und 0,1195 Grm. Platin.

	Berechnet.		Gefunden. 1.	2.
$Cs_2SO_4 + Pt$	560	66,20	66,01	66,11
Cs_2	266	31,44	31,24	31,22
Pt	198	23,40	23,49	23,62
J_2	254	30,02	—	—
N_2O_4	92	10,88	—	—
$2H_2O$	36	4,26	4,46	4,35
	864	100,00		

Ammoniumplatojodonitrit, $Am_2.N_2O_4J_2.Pt + 2H_2O$.

Eine aus äquivalenten Mengen Bariumplatojodonitrit und Ammoniumsulfat bei gewöhnlicher Temperatur bereitete Lösung wurde im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet. Das Salz schied sich dabei erst aus der sehr concentrirten Flüssigkeit in grossen, gelben, glänzenden Tafeln aus. Es lässt sich nicht ohne partielle Zersetzung umkrystallisiren; die Lösung wird nämlich dabei braun und die daraus gewonnenen Krystalle gelbbraun, trübe und undurchsichtig. An der Luft hält sich das Salz in trocknem Zustande gut, wird auch bei 50° nicht verändert, bei 70° trat Zersetzung langsam ein und bei noch höherer Temperatur wurde die Verbindung schnell zerlegt. Bei 100° spaltet es sich ohne Zweifel gänzlich in Ammoniumnitrit und Platinjodür, wobei das Nitrit in Wasser und Stickstoff zerfällt, denn der Rückstand gab nachher über freiem Feuer sehr ruhig nur violette Joddämpfe ab, das Platin hinterlassend.

Analyse:

0,7245 Grm. des gepressten Salzes gaben nach dem Glühen einen Platinrückstand von 0,232 Grm.

Gefunden: Pt = 32,02 pCt.
Berechnet: Pt = 32,14 „

Die Platojodonitrite von Kalium, Rubidium, Cäsium und Ammonium sind also analog zusammengesetzt. Das letzte ist nicht krystallographisch untersucht, aber aus der unten angeführten Untersuchung der drei übrigen Verbindungen geht hervor, dass dieselben nicht isomorph sind.

Thalliumplatojodonitrit, $Tl_2.N_2O_4J_2.Pt$.

Aus Natriumplatojodonitrit schlug Thalliumsulfat eine schwere, unlösliche, gelbe Fällung nieder, die sich aus äusserst kleinen Krystallen zusammengesetzt erwies. Es wird an der Luft weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 100° verändert.

Analyse:

1) 0,544 Grm. des abgepressten Salzes ergaben nach Abtreiben mit Schwefelsäure einen Rückstand von 0,401 Grm.; Wasser zog aus demselben 0,287 Grm. Thalliumsulfat = 0,2323 Grm. Thallium aus, 0,114 Grm. Platin hinterlassend.

2) 0,518 Grm. Salz gaben ebenso 0,3805 Grm. Thalliumsulfat + Platin, wovon 0,2715 Grm. Thalliumsulfat, entsprechend 0,2198 Grm. Thallium, und 0,109 Grm. Platin.

	Berechnet.		Gefunden. 1.	2.
$Tl_2SO_4 + Pt$	702	73,74	73,71	73,46
Tl_2	408	42,86	42,70	42,43
Pt	198	20,80	20,95	21,04
J_2	254	26,68	—	—
N_2O_4	92	9,66	—	—
	952	100,00		

Natriumplatojodonitrit, $Na_2.N_2O_4J_2.Pt + 4H_2O$.

Dasselbe krystallisirt aus einer vom Bariumsalze und Natriumsulfat erhaltenen sehr concentrirten, dunkelrothgelben Lösung in grossen, schön citrongelben, glänzenden Säulen, welche an der Luft keine Veränderung erleiden, bei 100° aber ihr Wassergehalt gänzlich abgeben. In Wasser löst sich das Salz sehr leicht.

Analyse:

1) 0,507 Grm. des abgepressten Salzes verloren 0,0555 Grm. Wasser bei 100° und ergaben dann nach Glühen mit Schwefelsäure 0,26 Grm. eines Gemisches, woraus Wasser 0,108 Grm. Natriumsulfat = 0,035 Grm. Natrium auszog, dabei 0,152 Grm. Platin hinterlassend.

2) 0,5085 Grm. Salz verloren ebenso 0,056 Grm. an Gewicht bei 100° und gaben ausserdem 0,2595 Grm. eines Gemisches, woraus

Wasser 0,1095 Grm. Natriumsulfat, entsprechend 0,0355 Grm. Natrium, auslöste und 0,15 Grm. Platin hinterliess.

3) 0,4765 Grm. Salz lieferten in ammoniakalischer Lösung mit Zink reducirt 0,3355 Grm. Jodsilber, enthaltend 0,1813 Grm. Jod.

	Berechnet.		Gefunden.		
			1.	2.	3.
$Na_2SO_4 + Pt$	340	51,36	51,28	51,03	—
Na_2	46	6,95	6,90	6,98	—
Pt	198	29,91	29,98	29,50	—
J_2	254	38,37	—	—	38,05
N_2O_4	92	13,89	—	—	—
$4H_2O$	72	10,88	10,94	11,01	—
	662	100,00			

Lithiumplatojodonitrit, $Li_2.N_2O_4J_2.Pt + 6H_2O$.

Dasselbe scheidet sich aus einer vom Bariumsalze und Lithiumsulfat dargestellten sehr concentrirten und dunkelrothgelben Lösung in langen, gelben, glänzenden Säulen aus. Die Lösung ist zur Efflorescenz geneigt, und das Salz bildet deshalb an den Gefässrändern blumenkohlartige Massen, die aus radiär angeordneten Prismen bestehen. Das Lithiumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich, zerfliesslich an der Luft und giebt bei 100° $^5/_6$ seines Krystallwassergehaltes ab, wobei es schwarz wird und in Lithiumnitrit nnd Platinjodür zu zerfallen scheint.

Analyse:

1) 0,6195 Grm. des abgepressten Salzes verloren bei 100° 0,0815 Grm. Wasser und ergaben dann, mit Schwefelsäure geglüht, 0,2945 Grm. eines Gemisches, woraus Wasser 0,108 Grm. Lithiumsulfat oder 0,0137 Grm. Lithium löste und 0,1865 Grm. Platin hinterliess.

2) 0,629 Grm. gepressten Salzes ergaben ebenso 0,082 Grm. Wasser und 0,3005 Grm. eines Gemisches, wovon 0,1115 Grm. Lithiumsulfat oder 0,0141 Grm. Lithium und 0,189 Grm. Platin waren.

3) 0,650 Grm. des gepressten Salzes ergaben nach Reduction mit Zink in ammoniakalischer Lösung 0,462 Grm. Jodsilber, entsprechend 0,2497 Grm. Jod.

	Berechnet.		Gefunden. 1.	2.	3.
$Li_2SO_4 + Pt$	308	46,25	47,54	47,77	—
Li_2	14	2,10	2,21	2,24	—
Pt	198	29,73	30,10	30,05	—
J_2	244	38,14	—	—	38,41
N_2O_4	92	13,81	—	—	—
H_2O	18	2,70	—	—	—
$5\,H_2O$	90	13,52	13,16	13,04	—
	666	100,00			

Silberplatojodonitrit, $Ag_2.N_2O_4J_2.Pt$.

Aus der Lösung der beschriebenen Salze fällt Silbernitrat eine in Wasser kaum lösliche, citrongelbe, vollkommen amorphe Verbindung. Wäscht man dieselbe mit Wasser aus und legt sie auf Fliesspapier, so nimmt sie eine blutrothe Farbe an; ebenso verhält sich nach einiger Zeit auch das schwach gelbe Waschwasser, das nur Spuren von Silber enthält. Diese Farbenveränderung kann man durch die Annahme einer innerhalb des Moleküls stattfindenden und allmählich vor sich gehenden Umlagerung erklären, wobei Jodsilber und irgend eine Platonitrosylsäure mit ihrer für diese Verbindungen so charakteristischen rothen Farbe gleichzeitig gebildet werden. Diese Vermuthung wird durch folgende Analyse der aus dem Bariumsalze gefällten, auf dem Saugfiltrum schnell gewaschenen und dann zwischen Löschpapier gepressten Silberverbindung bestätigt.

1) 0,5265 Grm. des abgepressten Salzes ergaben nach Schmelzen mit Kaliumnatriumcarbonat einen unlöslichen Rückstand von 0,276 Grm., woraus durch mehrmals erneuertes Ausziehen mit Schwefelsäure in der Hitze 0,205 Grm. Silber gelöst werden konnten und 0,071 Grm. Platin zurückblieben. Aus der Lösung erhielt man 0,389 Grm. Jodsilber, enthaltend 0,2103 Grm. Jod.

2) 0,205 Grm. Salz lieferten ebenso 0,107 Grm. Silber + Platin, wovon 0,081 Grm. Silber und 0,026 Grm. Platin waren, und 0,1515 Grm. Jodsilber = 0,0819 Grm. Jod.

Die procentische Zusammensetzung der untersuchten Verbindung ist folgende:

	1.	2.
Silber	38,94	39,51
Platin	13,48	12,68
Jod	39,94	39,95
Stickstoff + Sauerstoff	[7,64]	[7,86]
	100,00	100,00

während die Formel des unzersetzten Silberplatojodonitrits erfordert:

Silber	Ag_2	216	28,42
Platin	Pt	198	26,05
Jod	J_2	254	33,42
Stickstoff + Sauerstoff	N_2O_4	92	12,11
		760	100,00

Es folgt hieraus, dass ein grosser Theil der Silberverbindung in Jodsilber und eine andere Platinverbindung übergangen war. Wie aus folgender Gleichung erhellt kann die letztere vielleicht aus freier Diplatotetranitrosylsäure bestehen, welche den von mir beschriebenen Diplatonitriten von Silber, Beryllium, Aluminium, Chrom, Eisen und Indium zu Grunde liegt:

$$2\left[\begin{matrix}Ag-O-NO=J\\Ag-O-NO=J\end{matrix}>Pt\right]+H_2O=4\,AgJ+\begin{matrix}H-O-NO=NO-O-Pt\\H-O-NO=NO-O-Pt\end{matrix}>O.$$

Setzt man die schleunig getrocknete Silberfällung gelinder Glühhitze aus, so gehen erst rothe Dämpfe salpetriger Säure und dann violette Joddämpfe weg. Dies ist mit der bei 100° getrockneten Verbindung nicht der Fall, weil dieselbe schon bei dieser Temperatur vollständig in Jodsilber und diese Platonitrosylsäure zerfällt; es entwickelte sich nämlich aus einer so behandelten Probe nur salpetrige Säure.

Aus diesem Verhalten der Silberverbindung ergibt sich, dass die Jodatome mit dem Platin, das Silber dagegen mit dem Stickstoff verbunden sind, und dass die Platojodonitrite also die von mir angenommene Constitution haben müssen.

B. Verbindungen zweiwerthiger Metalle.

Calciumplatojodonitrit, $Ca.N_2O_4J_2.Pt + 6H_2O$.

Diese aus dem Calciumplatonitrit, Jod und Alkohol dargestellte Verbindung krystallisirt aus ihrer sehr concen-

trirten Lösung in kleinen gelbrothen, matten, achtseitigen Prismen. Das Salz giebt bei 100°, unter Schwärzung $^5/_6$ seines Krystallwassers ab. Von Wasser wird es sehr leicht aufgenommen. An der Luft ist es beständig.

Analyse:

1) 0,585 Grm. des abgepressten Salzes verloren bei 100° 0,0735 Grm. Wasser und gaben dann nach Glühen einen Rückstand, welcher mit Salpetersäure behandelt 0,1645 Grm. Platin zurückliess; aus der Lösung wurden 0,121 Grm. Calciumsulfat, entsprechend 0,0356 Grm. Calcium, gewonnen.

2) 0,5165 Grm. des Salzes ergaben ebenso 0,1465 Grm. Platin und 0,106 Grm. Calciumsulfat = 0,0312 Grm. Calcium.

3) 0,5775 Grm. Salz wurden mit Schwefelsäure abgetrieben und lieferten nach gelindem Glühen 0,281 Grm. Calciumsulfat + Platin.

4) 0,51 Grm. Salz lieferten nach Reduction mit Zink in ammoniakalischer Lösung 0,349 Grm. Jodsilber, entsprechend 0,1886 Grm. Jod.

	Berechnet.		Gefunden.			
			1.	2.	3.	4.
$CaSO_4 + Pt$	334	48,26	—	—	48,66	—
Ca	40	5,78	6,09	6,04	—	—
Pt	198	28,61	28,12	28,36	—	—
J_2	254	36,71	—	—	—	36,98
N_2O_4	92	13,29	—	—	—	—
H_2O	18	2,61	—	—	—	—
$5\,H_2O$	90	13,00	12,57	—	—	—
	692	100,00				

Strontiumplatojodonitrit, $Sr.N_2O_4J_2.Pt + 8\,H_2O$.

Auch dieses Salz wurde direct aus dem entsprechenden Platonitrite durch Behandeln mit Jod und Alkohol bereitet. Es schiesst erst aus der sehr concentrirten dunkelgelben Lösung in bernsteingelben, dicken, glänzenden Tafeln an, welche an der Luft matt werden, aber übrigens sich gut halten und bei 100° nur $^3/_4$ ihres Wassergehalts abgeben. Von Wasser wird das Salz in jedem Verhältnisse aufgenommen.

Analyse:

1) 0,502 Grm. gepressten Salzes verloren bei 100° 0,071 Grm. an Gewicht und lieferten nach Glühen und Ausziehen mit Salpetersäure

einen Platinrückstand von 0,126 Grm. Die Lösung wurde mit Schwefelsäure verdampft, abgetrieben, geglüht und lieferte so 0,1195 Grm. Strontiumsulfat oder 0,057 Grm. Strontium.

2) 0,6105 Grm. gepressten Salzes ergaben ebenso 0,0855 Grm. Wasser bei 100°, 0,1535 Grm. Platin und 0,1475 Grm. Strontiumsulfat = 0,0703 Grm. Strontium.

3) 0,534 Grm. gepressten Salzes gaben nach Reduction mit Zink in ammoniakalischer Lösung 0,3215 Grm. Jodsilber, entsprechend 0,1738 Grm. Jod.

	Berechnet.		Gefunden.		
			1.	2.	3.
Sr	87,5	11,28	11,35	11,51	—
Pt	198,0	25,53	25,10	25,14	—
J_2	254,0	32,75	—	—	32,54
N_2O_4	92,0	11,87	—	—	—
$2H_2O$	36,0	4,64	—	—	—
$6H_2O$	108,0	13,93	14,14	14,00	—
	775,5	100,00			

Bariumplatojodonitrit, $Ba.N_2O_4J_2.Pt + 4H_2O$.

Zur Darstellung der meisten übrigen hier beschriebenen Platojodonitrite durch doppelten Austausch mit Sulfaten wurde dieses Salz in grossen Quantitäten aus dem entsprechenden Platonitrit durch Behandlung mit Jod und Alkohol dargestellt. Es bildet in concentrirter Lösung bernsteingelbe, selten schöne, glänzende Säulen. An der Luft hält es sich vollkommen unverändert, gibt aber bei 100° $^3/_4$ seines Krystallwassergehalts ab und wird dabei orangegelb. Bariumplatojodonitrit löst sich sehr leicht in Wasser, die Lösung ist bei gewöhnlicher Temperatur rein bernsteingelb, wird aber auf dem Wasserbade orangegelb, wahrscheinlich aus dem Grunde, dass das wasserärmere Salz mit nur 1 Mol. Wasser darin unter solchen Umständen vorkommt. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit allmählich wieder bernsteingelb.

Analyse:

1) 0,671 Grm. des abgepressten Salzes verloren bei 100° 0,048 Grm. an Gewicht und lieferten nach Abtreiben mit Schwefelsäure und Glühen einen Rückstand von Bariumsulfat und Platin, der 0,3795 Grm. wog.

2) 0,472 Grm. Salz verloren bei 100° 0,034 Grm. Wasser und ergaben nach Glühen mit Ammoniumcarbonat und Ausziehen mit Salzsäure 0,123 Grm. Platin; das Filtrat wurde mit Schwefelsäure abgetrieben und gab 0,142 Grm. Bariumsulfat.

3) 0,607 Grm. Salz ergaben nach der unter dem Kaliumsalze Anal. 2) (S. 179) angeführten Behandlung 0,38 Grm. Jodsilber, entsprechend 0,2054 Grm. Jod.

	Berechnet.		Gefunden.		
			1.	2.	3.
$BaSO_4 + Pt$	431	57,24	56,56	—	—
Ba	137	18,19	—	17,69	—
Pt	198	26,30	—	26,06	—
J_2	254	33,73	—	—	33,84
N_2O_4	92	12,22	—	—	—
H_2O	18	2,39	—	—	—
$3H_2O$	54	7,17	7,15	7,20	—
	753	100,00			

Bleiplatojodonitrit, $Pb.N_2O_4J_2.Pt + Pb.O_2H_2$.

Beim Vermischen einer Lösung des soeben beschriebenen Bariumsalzes mit der äquivalenten Menge Bleinitratlösung schlug sich eine basische Verbindung nieder. Die noch gelbe Flüssigkeit gab nämlich bei Zusatz von mehr Bleinitrat von Neuem einen reichlichen Niederschlag. Das Salz ist in Wasser vollkommen unlöslich; bei Vergrösserung zeigt es sich undeutlich krystallinisch, an der Luft wird es nicht verändert, weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 100°.

Analyse:

1) 0,5375 Grm. des abgepressten und bei 100° ohne Gewichtsveränderung getrockneten Salzes lieferten nach Abtreiben mit Schwefelsäure einen Rückstand von 0,4365 Grm., der mit essigsaurem Ammon ausgezogen 0,1025 Grm. Platin hinterliess, indem 0,334 Grm. Bleisulfat = 0,2281 Grm. Blei sich lösten.

2) 0,6530 Grm. Salz ergaben ebenso einen Rückstand von 0,532 Grm., von welchem 0,1255 Grm. Platin und 0,4065 Grm. Bleisulfat, entsprechend 0,2777 Grm. Blei, waren.

	Berechnet.		Gefunden. 1.	2.
$2\,PbSO_4 + Pt$	804	81,05	81,21	81,48
Pb_2	414	41,73	42,44	42,53
Pt	198	19,26	19,07	19,22
J_2	254	25,60	—	—
N_2O_5	108	10,89	—	—
H_2O	18	1,82	—	—
	992	100,00		

Magnesiumplatojonitrit, $Mg.N_2O_4J_2.Pt + 8\,H_2O$.

Eine aus dem Bariumsalze und Magnesiumsulfat dargestellte Lösung dieser Verbindung setzt, nach Concentriren bei 60°, grosse gelbe, sehr dünne, in Wasser sehr leicht lösliche Blätter ab, welche an feuchter Luft keine Veränderung erleiden, an trockner Luft verwittern, bei 100° unter Schwärzung den ganzen Wassergehalt verlieren. Der dabei erhaltene Rückstand löst sich nicht mehr vollständig in Wasser, weil das Salz bei dieser Temperatur zum Theil in Magnesiumnitrit und Platinjodür zerlegt wird. Die Salzlösung lässt sich nicht ohne theilweise Zersetzung auf dem Wasserbade eindampfen.

Analyse:

1) 0,5625 Grm. des abgepressten Salzes ergaben nach Abtreiben mit Schwefelsäure einen Rückstand von 0,2505 Grm., aus welchem Wasser 0,0955 Grm. Magnesiumsulfat = 0,0191 Grm. Magnesium auszog, dabei 0,155 Grm. Platin hinterlassend.

2) 0,53 Grm. Salz lieferten ebenso ein Gemisch von 0,235 Grm., das aus 0,0885 Grm. Magnesiumsulfat = 0,0177 Grm. Magnesium und 0,1465 Grm. Platin bestand.

3) 0,401 Grm. Salz lieferten nach Reduction mit Zink in ammoniakalischer Lösung 0,2615 Grm. Jodsilber = 0,1413 Grm. Jod.

4) 0,307 Grm. Salz verloren bei 100° 0,0625 Grm. an Gewicht.

	Berechnet.		Gefunden.			
			1.	2.	3.	4.
$MgSO_4 + Pt$	318	44,66	44,53	44,34	—	—
Mg	24	3,37	3,39	3,34	—	—
Pt	198	27,81	27,55	27,64	—	—
J_2	254	35,67	—	—	35,24	—
N_2O_4	92	12,92	—	—	—	—
$8H_2O$	144	20,23	—	—	—	20,36
	712	100,00				

Manganplatojodonitrit, $Mn.N_2O_4J_2.Pt + 8H_2O$.

Aus einer von Bariumplatojodonitrit und Mangansulfat erhaltenen Lösung des Salzes krystallisirt es in sehr dünnen, recht grossen gelben, unregelmässig sechsseitigen, durchsichtigen Blättern. Beim Aufbewahren an der Luft wird es erst nach längerer Zeit vollkommen zersetzt. Das unveränderte Salz löst sich sehr leicht in Wasser und wird bei 100° vollkommen zerlegt, indem rothgelbe Dämpfe sich entwickeln. Die Lösung des Salzes kann ohne nennenswerthe Zersetzung im Wasserbade concentrirt werden.

Analyse:

1) 0,5585 Grm. des abgepressten Salzes gaben nach Abtreiben mit Schwefelsäure einen Rückstand, der 0,262 Grm. wog. Nach Ausziehen mit Wasser blieben davon 0,149 Grm. Platin zurück. Das Gewicht des Mangansulfats betrug also 0,113 Grm., entsprechend 0,0412 Grm. Mangan.

2) 0,52 Grm. Salz gaben ebenso 0,2435 Grm. Mangansulfat + Platin, und dieses Gemisch bestand aus 0,1365 Grm. Platin und 0,107 Grm. Mangansulfat, entsprechend 0,039 Grm. Mangan.

3) 0,4845 Grm. Salz gaben nach Reduction der ammoniakalischen Lösung mit Zink 0,305 Grm. Jodsilber, welche 0,1649 Grm. Jod enthält.

	Berechnet.		Gefunden.		
			1.	2.	3.
$MnSO_4 + Pt$	349	46,97	46,91	46,83	—
Mn	55	7,40	7,36	7,50	—
Pt	198	26,65	26,68	26,25	—
J_2	254	34,17	—	—	34,02
N_2O_4	92	12,38	—	—	—
$8H_2O$	144	19,40	—	—	—
	743	100,00			

Kobaltplatojodonitrit, $Co.N_2O_4J_2.Pt + 8H_2O$.

Dasselbe krystallisirt aus einer nach Zerlegung des Sulfats mit Bariumplatojodonitrit gewonnenen und im Vacuum über Schwefelsäure zur Syrupconsistenz verdunsteten Lösung in kleinen, dünnen, länglichen, zu einer strahligen Krystallmasse vereinigten Tafeln. Nach dem Auspressen zwischen Löschpapier war die Farbe des Salzes schmutzig gelb. An der Luft ist dasselbe ziemlich beständig, schwärzt sich jedoch nach längerem Aufbewahren. Bei 100° tritt vollständige Zersetzung ein; ausser Wasser entweichen dabei auch rothgelbe Dämpfe salpetriger Säure.

Analyse:

1) 0,651 Grm. des abgepressten Salzes gaben nach Glühen 0,24 Grm. gemischten Kobaltoxyduloxyds und Platins; nach Glühen mit Kaliumbisulfat und Behandeln mit Wasser blieben davon 0,17 Grm. Platin ungelöst zurück, das Kobaltoxyduloxyd wog also 0,07 Grm., entsprechend 0,0514 Grm. Kobalt.

2) 0,5985 Grm. Salz gaben ebsnso einen geglühten Rückstand, der 0,2205 Grm. wog, wovon 0,156 Grm. Platin und 0,0645 Grm. Kobaltoxyduloxyd, entsprechend 0,0474 Grm. Kobalt.

3) 0,5155 Grm. Salz wurden in Wasser gelöst und nach Zusatz von Ammoniak mit Zink reducirt. Aus dem Filtrate schlug Silbernitat 0,316 Grm. Jodsilber nieder, was 0,1708 Grm. Jod entspricht.

	Berechnet.		Gefunden.		
			1.	2.	3.
$CoO^4/_3 + Pt$	278,38	37,25	36,87	36,84	—
Co	59	7,90	7,90	7,92	—
Pt	198	26,51	26,11	26,07	—
J_2	254	34,00	—	—	33,13
N_2O_4	92	12,31	—	—	—
$8H_2O$	144	19,28	—	—	—
	747	100,00			

Nickelplatojodonitrit, $Ni.N_2O_4J_2.Pt + 8H_2O$.

Die aus Bariumplatojodonitrit und Nickelsulfat erhaltene Lösung des Salzes lieferte bei Syrupconsistenz eine Krystallmasse, die aus grünen, dünnen, länglichen Blättern

bestand. Die Oberfläche der Lösung war immer mit einem schwarzen Häutchen bedeckt. Das Salz ähnelt in seinen Eigenschaften vollkommen der Kobaltverbindung.

Die Analyse desselben ergab folgende Werthe:

1) 0,5865 Grm. des gepressten Salzes gaben nach dem Glühen 0,212 Grm. eines Gemenges, wovon nach Schmelzen mit Kaliumbisulfat und Ausziehen mit Wasser 0,16 Grm. Platin zurückblieben und also 0,052 Grm. Nickeloxydul gelöst wurden, entsprechend 0,0409 Grm. Nickel.

2) 0,6695 Grm. Salz gaben nach der gleichen Behandlung 0,241 Grm. Rückstand, wovon 0,18 Grm. Platin und 0,061 Grm. Nickeloxydul, entsprechend 0,048 Grm. Nickel.

3) 0,513 Grm. Salz lieferten, mit Zink in ammoniakalischer Lösung reducirt, 0,316 Grm. Jodsilber, entsprechend 0,1708 Grm. Jod.

	Berechnet.		Gefunden. 1.	2.	3.
NiO + Pt	273	36,54	36,15	36,00	—
Ni	59	7,90	6,97	7,19	—
Pt	198	26,51	27,28	26,88	—
J_2	254	34,00	—	—	33,30
N_2O_4	92	12,31	—	—	—
$8\,H_2O$	144	19,28	—	—	—
	747	100,00			

Ferroplatojodonitrit, $Fe_2.N_2O_4J_2.Pt + 8\,H_2O$.

Bei Zerlegung von Bariumplatojodonitrit mit der äquivalenten Menge Ferrosulfat entstand bei gewöhnlicher Temperatur ein vollkommen weisser Niederschlag von Bariumsulfat, welcher nach Verlauf einiger Zeit von der gelben Lösung abfiltrirt wurde. Die Flüssigkeit, welche dann nur ein wenig trübe von spurenweise abgeschiedenem Eisenoxydhydrat war, lieferte nach dem Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure das Salz in kleinen, sehr schönen, gelben, vierseitigen Säulen, welche sich an der Luft recht gut halten und nur nach längerer Zeit etwas zersetzt werden. Die Verbindung zersetzt sich bei 100°.

Analyse:

1) 0,58 Grm. des gepressten Salzes gaben einen geglühten Rückstand von 0,2115 Grm. Nach dem Schmelzen mit Kaliumbisulfat und

Kochen mit Wasser blieben davon 0,1565 Grm. Platin zurück, das Gewicht des Eisenoxyds betrug also 0,055 Grm. = 0,0385 Grm. Eisen.

2) 0,648 Grm. Salz ergaben ebenso 0,236 Grm. eines Gemenges, wovon 0,172 Grm. Platin und 0,064 Grm. Eisenoxyd, entsprechend 0,0448 Grm. Eisen.

3) 0,5015 Grm. Salz lieferten aus der mit Zink und Ammoniak reducirten Lösung 0,31 Grm. Jodsilber, entsprechend 0,1676 Grm. Jod.

	Berechnet.		Gefunden.		
			1.	2.	3.
$\frac{1}{2}Fe_2O_3 + Pt$	278	37,37	36,47	36,42	—
Fe	56	7,53	6,64	6,91	—
Pt	198	26,61	26,98	26,54	—
J_2	254	34,14	—	—	33,42
N_2O_4	92	12,37	—	—	—
$8H_2O$	144	19,35	—	—	—
	744	100,00			

Kupferplatojodonitrit.

Aus einer durch Zerlegung des Kupfersulfats mit Bariumplatojodonitrit bei gewöhnlicher Temperatur gewonnenen Lösung war es nicht möglich, das Kupfersalz rein zu erhalten. Die Lösung schied nämlich sowohl an der Luft, als auch im Vacuum immerfort eine schwarze Substanz an der Oberfläche und an den Gefässrändern ab. Endlich erhielt man aus der concentrirten Lösung ein Salz in kleinen, grünen, vierseitigen Prismen, hauptsächlich als Efflorescenz an den Gefässrändern, aber so innig mit dem schwarzen Niederschlag vermischt, dass man kein reines Material zur Analyse erhalten konnte. Die Verbindung enthielt indessen sowohl Kupfer und Platin, als salpetrige Säure und Jod, also sämmtliche Constituenten eines Kupferplatojodonitrits, das, um aus der immerfort stattfindenden Ausscheidung von Platinjodür zu urtheilen, wahrscheinlich von basischer Zusammensetzung war.

Zinkplatojodonitrit, $Zn.N_2O_4J_2.Pt + 8H_2O$.

Es scheidet sich aus seiner concentrirten Lösung, welche aus dem Bariumsalze mit Zinksulfat dargestellt wurde, in

kleinen vierseitigen, grünlich gelben Säulen aus, die an der Luft beständig sind, von Wasser sehr leicht aufgenommen und bei 100° vollkommen zersetzt werden.

Analyse:

1) 0,5145 Grm. des gepressten Salzes gaben nach Glühen ein Gemenge von Zinkoxyd + Platin, das 0,192 Grm. wog. Daraus wurden 0,06 Grm. Zinkoxyd = 0,0481 Grm. Zink mit schmelzendem Kaliumbisulfat ausgezogen; das rückständige Platin wog 0,132 Grm.

2) 0,5385 Grm. Salz gaben nach Glühen einen Rückstand von 0,2005 Grm., aus welchem ebenso 0,1385 Grm. Platin und 0,062 Grm. Zinkoxyd, entsprechend 0,0497 Grm. Zink gewonnen wurden.

3) 0,427 Grm. Salz ergaben nach Reduction mit Zink in ammoniakalischer Lösung 0,262 Grm. Jodsilber, entsprechend 0,1416 Grm. Jod.

	Berechnet.		Gefunden. 1.	2.	3.
ZnO + Pt	279	37,05	37,32	37,23	—
Zn	65	8,63	9,35	9,23	—
Pt	198	26,30	25,66	25,72	—
J_2	254	33,73	—	—	33,16
N_2O_4	92	12,22	—	—	—
$8H_2O$	144	19,12	—	—	—
	753	100,00			

Cadmiumplatojodonitrit, $Cd.N_2O_4J_2.Pt + 2H_2O$.

Bildet, durch doppelten Austausch zwischen Sulfat und Bariumplatojodonitrit erhalten, kleine lebhaft gelbe, glänzende, dreiseitig zugespitzte und zu einer zackigen Masse vereinigte Krystalle. Das Salz schiesst erst aus sehr concentrirter Lösung an, ist in Wasser sehr leicht löslich, hält sich gut an der Luft und erleidet auch bei 100° keine Veränderung.

Analyse:

1) 0,53 Grm. des abgepressten und bei 100° ohne Gewichtsveränderung getrockneten Salzes ergaben nach Glühen 0,25 Grm. Cadmiumoxyd + Platin. Kochende Salpetersäure nahm daraus 0,097 Grm. Cadmiumoxyd = 0,0849 Grm. Cadmium auf, denn der Platinrückstand wog 0,153 Grm.

2) 0,718 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben ebenso 0,339 Grm. geglühten Rückstand, woraus 0,2095 Grm. Platin und 0,1295 Grm. Cadmiumoxyd = 0,1133 Grm. Cadmium gewonnen wurden.

3) 0,4775 Grm. Salz wurden mit Zink in ammoniakalischer Lösung reducirt; aus dem Filtrate schlug Silbernitrat 0,325 Grm. Jodsilber, entsprechend 0,1757 Grm. Jod, nieder.

	Berechnet.		Gefunden. 1.	2.	3.
CdO + Pt	326	47,11	47,17	47,21	—
Cd	112	16,18	16,02	15,78	—
Pt	198	28,61	28,87	29,18	—
J_2	254	36,71	—	—	36,80
N_2O_4	92	13,29	—	—	—
$2H_2O$	36	5,21	—	—	—
	692	100,00			

Hydrargyroplatojodonitrit,

$$2[Hg_2.N_2O_4J_2.Pt] + Hg_2O + 9H_2O.$$

Beim Vermischen äquivalenter Mengen Bariumplatojodonitrit und Hydrargyronitrat, beide in concentrirter Lösung, wurde bei gewöhnlicher Temperatur eine dunkelbraune, unlösliche, undeutlich krystallinische Fällung niedergeschlagen. Das Filtrat davon war stark gelb gefärbt, aber quecksilberfrei. Die niedergeschlagene Verbindung musste folglich eine basische sein, und die orangerothe Farbe der Lösung war dadurch veranlasst, dass man bei der Lösung des Hydrargyronitrats einige Tropfen Salpetersäure zusetzen musste. Nach Aussüssen mit Wasser war die Farbe der Verbindung schwarz geworden.

Da es mit Schwierigkeiten verbunden ist, Quecksilber quantitativ zu bestimmen, wenn Jod anwesend ist, wurde die Bereitung des Salzes quantitativ ausgeführt und somit der Quecksilbergehalt desselben bekannt.

1) 1,74 Grm. Hydrargyronitrat, $Hg_2.O_2.2NO_2 + 2H_2O$, das 1,2428 Grm. Quecksilber enthält, lieferten 2,553 Grm. im Vacuum über Schwefelsäure getrocknetes Platojodonitrit.

2) 0,7255 Grm. des so getrockneten Salzes lieferten nach Glühen einen Platinrückstand von 0,114 Grm.

3) 0,59 Grm. ergaben ebenso 0,0935 Grm. Platin.

	Berechnet.		Gefunden. 1.	2.	3.
Hg_6	1200	48,66	48,68	—	—
Pt_2	396	16,05	—	15,71	15,85
J_4	508	20,60	—	—	—
N_4O_9	200	8,11	—	—	—
$9H_2O$	162	6,58	—	—	—
	2466	100,00			

Hydrargyriplatojodonitrit.

Setzt man Quecksilberchlorid zu einer kalten Lösung der äquivalenten Menge Bariumplatojodonitrit, so fällt ein hellgelbes Präcipitat nieder, welches nach Verlauf einiger Augenblicke die Farbe des Quecksilberjodids annimmt. Dasselbe besteht ans kleinen durchsichtigen, schön rothen, rhombischen Tafeln, was man nur unter dem Mikroskope beobachten kann. In Wasser war die Verbindung unlöslich; nach dem Aussüssen damit wurden

1) 0,403 Grm. und 2) 0,4005 Grm. des gepressten Salzes abgewogen und geglüht, ergaben aber gar keinen Rückstand.

Der Niederschlag bestand folglich aus Quecksilberjodid und ein Hydrargyriplatojodonitrit existirt also durchaus nicht. Die Mutterlauge von dem Jodide war gelb, von neutraler Reaction und enthielt keine Spur von Jod. Offenbar entzieht das Quecksilberchlorid dem Platojodonitrit den Jodgehalt, es fällt Quecksilberjodid nieder und in der Flüssigkeit bildet sich ohne Zweifel ein entsprechendes Platochloronitrit; nach Verdampfen gab dieselbe kleine gelbe Krystalle einer Verbindung, die ich noch nicht Gelegenheit gehabt habe, näher zu untersuchen. Wie die Bariumplatojodonitritlösung giebt dieselbe mit Ammoniak kleine weisse Nadeln, welche nach ihrem Verhalten zu Salpetersäure ohne Zweifel aus einem Nitrite des Platosemidiamins bestehen.

C. Verbindungen sechswerthiger Metalle: $\overset{VI}{R_2}$.

Berylliumplatojodonitrit,

$Be_2 . 3[N_2O_4J_2 . Pt] + 18H_2O$.

Nachdem eine aus Berylliumsulfat und Bariumplatonitrit bei gewöhnlicher Temperatur gewonnene Lösung im Vacuum zur Syrupconsistenz concentrirt war, schied sie das Salz in kleinen gelben, vierseitigen Blättern ab. An der Luft zerfliesst es bald und riecht, zwischen Löschpapier getrocknet, nach Jod. Bei 100° giebt es nicht nur Wasser, sondern auch reichliche Dämpfe salpetriger Säure und Jod ab. In Wasser löst es sich ausserordentlich leicht zn einer gelben Flüssigkeit.

Analyse:

1) 0,742 Grm. des abgepressten Salzes gaben einen geglühten Rückstand von 0,2475 Grm. Nach Schmelzen mit Kaliumbisulfat und Ausziehen mit Wasser wog das rückständige Platin 0,2185 Grm., das Gemenge enthielt also 0,029 Grm. Beryllerde, entsprechend 0,0106 Grm. Beryllium.

2) 0,6265 Grm. Salz lieferten ebenso einen Glührückstand von 0,209 Grm., woraus 0,1845 Grm. Platin und 0,0245 Grm. Beryllerde oder 0,0087 Grm. Beryllium gewonnen wurden.

3) 0,44 Grm. Salz gaben nach Reduction mit Zink in ammoniakalischer Lösnng 0,305 Grm. Jodsilber = 0,1649 Grm. Jod.

	Berechnet.		Gefnnden.		
			1.	2.	3.
$Be_2O_3 + Pt_3$	669,6	33,76	33,55	33,36	—
Be_2	27,6	1,39	1,43	1,39	—
Pt_3	594,0	29,95	29,45	29,45	—
J_6	762,0	38,42	—	—	37,48
$3N_2O_4$	276,0	13,91	—	—	—
$18H_2O$	324,0	16,33	—	—	—
	1983,6	100,00			

Es verdient bemerkt zu werden, dass dieses Berylliumsalz einen eben so grossen Wassergehalt enthält, wie die entsprechenden, unten beschriebenen Salze von Erbium und Cerium.

Aluminiumplatojodonitrit,

$$Al_2 . 3[N_2O_4J_2 . Pt] + 27H_2O.$$

Nach Zerlegung von Aluminiumsulfat mit der äquivalenten Menge Bariumplatojodonitrit bei gewöhnlicher Temperatur wurde eine Lösung erhalten, aus welcher bei Syrupconsistenz das Salz in sehr feinen gelben Nadeln anschoss; es gleicht übrigens dem Berylliumsalze in seinen Eigenschaften vollkommen.

Analyse:

1) 0,619 Grm. des abgepressten Salzes gaben einen Glührückstand von Thonerde und Platin, der 0,198 Grm. wog, welches Material beim Glühen mit Kaliumbisulfat verloren ging.

2) 0,541 Grm. Salz gaben ebenso 0,174 Grm. Thonerde und Platin, wovon nach Schmelzen mit Kaliumbisulfat und Auskochen mit Wasser 0,15 Grm. Platin zurückblieben. Die Thonerde betrug also 0,024 Grm., entsprechend 0,0128 Grm. Aluminium.

3) 0,407 Grm. Salz lieferten nach Reduction mit Zink in ammoniakalischer Lösung 0,2725 Grm. Jodsilber, entsprechend 0,1473 Grm. Jod.

	Berechnet.		Gefunden.		
			1.	2.	3.
$Al_2O_3 + Pt_3$	697	32,08	31,99	32,16	—
Al_2	55	2,53	—	2,37	—
Pt_3	594	27,34	—	27,73	—
J_6	762	35,07	—	—	36,19
$3N_2O_4$	276	12,70	—	—	—
$27H_2O$	486	22,36	—	—	—
	2173	100,00			

Chromplatojodonitrit.

Als eine in der Kälte aus Chromsulfat und Bariumplatojodonitrit bereitete, schön chromviolette Lösung zuerst im Vacuum und dann im Exsiccator über Schwefelsäure bis auf Syrupconsistenz concentrirt wurde, fing sie an reichliche Dämpfe salpetriger Säure abzugeben. Ein Chromplatojodonitrit scheint also in fester Form nicht zu existiren.

Ferriplatojodonitrit, $Fe_2 . 3[N_2O_4J_2 . Pt] + 6H_2O$.

Nach dem Abdampfen im Vacuum einer Lösung, welche aus äquivalenten Mengen Ferrisulfat und Bariumplatojodonitrit bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt wurde, erhielt man das Salz bei Syrupconsistenz in äusserst feinen, gelblich grünen Nadeln, welche, zwischen Löschpapier gepresst, nach Jod rochen, mit Wasser eine gelbe Lösung gaben und bei 100° Wasser, salpetrige Säure und Jod entwickelten. Es scheint an der Luft etwas beständiger zu sein, als das Aluminiumsalz, welchem es übrigens sehr ähnlich ist.

Analyse:

1) 0,7975 Grm. des gepressten Salzes gaben nach Glühen 0,331 Grm. Eisenoxyd + Platin, welches Gemenge nach Schmelzen mit Kaliumbisulfat und Auskochen mit Wasser 0,263 Grm. Platin hinterliess; das Eisenoxyd wog also 0,068 Grm., entsprechend 0,0476 Grm. Eisen.

2) 0,7495 Grm. Salz gaben ebenso einen Glührückstand von 0,312 Grm., wovon 0,2445 Grm. Platin und 0,0675 Grm. Eisenoxyd, entsprechend 0,0473 Grm. Eisen.

3) Die Jodbestimmung verunglückte.

	Berechnet.		Gefunden. 1.	2.
$Fe_2O_3 + Pt_3$	754	40,71	41,50	41,63
Fe_2	112	6,05	5,97	6,31
Pt_3	594	32,07	32,98	32,46
J_6	762	41,15	—	—
$3N_2O_4$	276	14,90	—	—
$6H_2O$	108	5,83	—	—
	1852	100,00		

Yttriumplatojodonitrit, $Y_2 . 3[N_2O_4J_2 . Pt] + 27H_2O$.

Yttriumsulfat gab nach doppeltem Austausch mit Bariumplatojodonitrit in der Kälte eine Lösung, die bei starker Concentration im Vacuum zu einer krystallinischen, gelbgrünen Salzmasse erstarrte, welche sich in Wasser leicht zu einer gelben Flüssigkeit löste, an der Luft langsam zerfloss und bei 100° nicht getrocknet werden konnte, ohne zu zerfallen.

Analyse:

1) 0,525 Grm. des gepressten Salzes gaben nach Abtreiben mit Schwefelsäure einen Rückstand von Yttriumsulfat und Platin, welcher 0,2435 Grm. wog. Wasser löste davon das Sulfat = 0,108 Grm. aus, entsprechend 0,0415 Grm. Yttrium, und liess 0,1355 Grm. Platin zurück.

2) 0,7905 Grm. Salz ergaben nach demselben Verfahren 0,3675 Grm. Yttriumsulfat + Platin, wovon 0,2045 Grm. Platin und 0,163 Grm. Yttriumsulfat, entsprechend 0,0626 Grm. Yttrium.

3) 0,592 Grm. Salz wurden nach Zusatz von Ammoniak mit Zink reducirt und ergaben aus dem Filtrat 0,356 Grm. Jodsilber, das 0,1924 Grm. Jod enthält.

	Berechnet.		Gefunden.		
			1.	2.	3.
$Y_2 3SO_4 + Pt_3$	1061,6	46,20	46,38	46,49	—
Y_2	179,6	7,82	7,90	7,92	—
Pt_3	594,0	25,85	25,81	25,87	—
J_6	762,0	33,17	—	—	32,50
$3N_2O_4$	276,0	12,01	—	—	—
$27H_2O$	486,0	21,15	—	—	—
	2297,6	100,00			

Die Zusammensetzung des Yttriumplatojodonitrits entspricht also der des oben beschriebenen Aluminiumsalzes vollkommen.

Erbiumplatojodonitrit, $Er_2 . 3[N_2O_4J_2 . Pt] + 18H_2O$.

Wurde nach demselben Verfahren wie das Yttriumsalz erhalten und ähnelt auch diesem Salze seinem Aussehen und seinen Eigenschaften nach vollkommen.

Analyse:

1) 0,526 Grm. des gepressten Salzes gaben nach Abtreiben mit Schwefelsäure 0,2795 Grm. Sulfat + Platin. Nachdem Wasser 0,146 Grm. Erbiumsulfat = 0,0791 Grm. Erbium ausgezogen hatte, blieben 0,1335 Grm. Platin zurück.

2) 0,5355 Grm. Salz gaben ebenso 0,2855 Grm. eines Rückstandes, welcher aus 0,1355 Grm. Platin und 0,15 Grm. Sulfat = 0,0813 Grm. Erbium bestand.

3) 0,507 Grm. Salz lieferten, in ammoniakalischer Lösung mit Zink reducirt, 0,3085 Grm. Jodsilber = 0,1667 Grm. Jod.

	Berechnet.		Gefunden. 1.	2.	3.
$Er_2\,3SO_4 + Pt_3$	1223	53,24	53,14	53,32	—
Er_2	341	14,84	15,04	15,18	—
Pt_3	594	25,86	25,38	25,30	—
J_6	762	33,18	—	—	32,28
$3\,N_2O_4$	276	12,02	—	—	—
$18\,H_2O$	324	14,10	—	—	—
	2297	100,00			

Die Zusammensetzung des Salzes stimmt mit der von den Beryllium- und Ceroverbindungen vollkommen überein.

Ceroplatojodonitrit, $Ce_2.3[N_2O_4J_2.Pt] + 18\,H_2O$.

Die Lösung erstarrt unter denselben Umständen, wie die der übrigen seltenen Erdmetalle, zu einer grünen Salzmasse, welche den Yttrium- und Erbiumverbindungen in ihren Eigenschaften sehr nahe kommt.

Analyse:

1) 0,858 Grm. des gepressten Salzes gaben, mit Schwefelsäure abgetrieben, 0,438 Grm. Cerosulfat + Platin, nach Ausziehen mit Wasser 0,2275 Grm. Platin und also 0,2105 Grm. Sulfat, entsprechend 0,103 Grm. Cerium.

2) 0,624 Grm. Salz gaben ebenso 0,319 Grm. Rückstand, wovon 0,167 Grm. Platin und 0,152 Grm. Sulfat, entsprechend 0,0744 Grm. Cerium.

3) 0,497 Grm. Salz gaben, mit Zink in ammoniakalischer Lösung reducirt, 0,308 Grm. Jodsilber = 0,1665 Grm. Jod.

	Berechnet.		Gefunden. 1.	2.	3.
$Ce_2\,3SO_4 + Pt_3$	1158	51,88	51,05	51,12	—
Ce_2	276	12,37	12,00	11,92	—
Pt_3	594	26,61	26,52	26,76	—
J_6	762	34,14	—	—	33,50
$3\,N_2O_4$	276	12,37	—	—	—
$18\,H_2O$	324	14,51	—	—	—
	2232	100,00			

Lanthanplatojodonitrit, $La_2.3[N_2O_4J_2.Pt] + 24H_2O$.

Gleicht dem vorigen Salze seinem Aussehen und seinen Eigenschaften nach vollkommen.

Analyse:

1) 0,712 Grm. des gepressten Salzes gaben, mit Schwefelsäure abgetrieben, 0,3585 Grm. Sulfat + Platin. Wasser löste davon 0,169 Grm. Lanthansulfat = 0,083 Grm. Lanthan, und 0,1895 Grm. Platin blieben dabei zurück.

2) 0,8885 Grm. Salz lieferten ebenso 0,4495 Grm. Sulfat + Platin, von welchem Rückstande 0,2345 Grm. Platin und 0,215 Grm. Lanthansulfat = 0,1055 Grm. Lanthan waren.

3) 0,4855 Grm. Salz gaben, mit Zink in ammoniakalischer Lösung reducirt, 0,2915 Grm. Jodsilber, entsprechend 0,1576 Grm. Jod.

	Berechnet.		Gefunden.		
			1.	2.	3.
$La_2 3SO_4 + Pt_3$	1160	49,53	50,35	50,59	—
La_2	278	11,87	11,66	11,87	—
Pt_3	594	25,36	26,61	26,39	—
J_6	762	32,54	—	—	32,46
$3N_2O_4$	276	11,78	—	—	—
$24H_2O$	432	18,45	—	—	—
	2342	100,00			

Didymplatojodonitrit, $Di.3[N_2O_4J_2.Pt] + 24H_2O$.

Gleicht vollkommen den vorigen beiden Salzen und verhält sich wie diese.

Analyse:

1) 0,659 Grm. des gepressten Salzes gaben mit Schwefelsäure abgetrieben einen Rückstand, der 0,332 Grm. wog. Wasser zog 0,164 Grm. Didymsulfat = 0,0828 Grm. Didym aus und liess 0,168 Grm. Platinmetall zurück.

2) 0,5245 Grm. Salz gaben 0,2655 Grm. Sulfat + Platin, wovon 0,134 Grm. Platin und 0,1315 Grm. Sulfat, entsprechend 0,0664 Grm. Didym.

3) 0,501 Grm. Salz gaben in ammoniakalischer Lösung mit Zink reducirt 0,302 Grm. Jodsilber, entsprechend 0,1632 Grm. Jod.

	Berechnet.		Gefunden. 1.	2.	3.
$Di_2\,3SO_4 + Pt_3$	1176	49,87	50,38	50,62	—
Di_2	294	12,46	12,55	12,66	—
Pt_3	594	25,19	25,49	25,55	—
J_6	762	32,32	—	—	32,57
$3\,N_2O_4$	276	11,71	—	—	—
$24\,H_2O$	432	18,32	—	—	—
	2358	100,00			

Ueber die angebliche Umwandlung des Eiweisses in Fett beim Reifen des Roquefort-Käse;

von

Nadina Sieber.

Unter dem Namen „fettige Degeneration“ oder „Fettmetamorphose“ wird in den Lehrbüchern der Pathologie eine Veränderung der Gewebe beschrieben, welche nach allen Störungen der normalen Ernährung, insbesondere durch Behinderung der Circulation und Innervation, eintritt. Sie betrifft Zellen, Fasern, Membranen und Grundsubstanzen. Es treten erst nur wenige feine Fettkörnchen auf, dann immer mehr, bis sie dicht aneinander liegen; die Zellen werden dadurch in kugelige Aggregate von Fettkörnchen verwandelt: Körnchenzellen. Kern und Membran gehen ebenfalls in Fett unter, und endlich bleibt nur noch ein Kernchenhaufen, welcher endlich auseinander fällt. Oder auch erscheint das Fett zuerst in den Zellen in Form kleiner und grosser Tropfen, welche meist untereinander zusammenfliessen; das Resultat ist Füllung der Zellen mit Fett, bis zur vollständigen Umwandlung in eine Fettzelle, ohne dass hierauf nothwendig Untergang der Zelle folgen müsste.[1]) — Diese Erscheinung — „die fettige Metamorphose“ — wird von den meisten Pathologen, wie schon der Name andeutet, so erklärt,

[1]) A. Förster, Lehrbuch der pathologischen Anatomie S. 124.

dass das Eiweiss der Gewebe und des Zellinhaltes sich in Fett verwandele — „zu Fett degenerire".

Als Stütze dieser Erklärung werden in der Regel dabei verschiedene, namentlich in der älteren Literatur verzeichnete Angaben angeführt, denen zufolge das Eiweiss sich in Fett verwandelt. Zu diesen Angaben gehört unter anderen: die Production des Wachses durch die Bienen, angeblich aus dem Eiweiss des Pollens, ferner die sogenannte Adipocire (Leichen-Fettbildung) und die Angabe von Blondeau, wonach in den Kellern zu Roquefort das Eiweiss des dort aufbewahrten Käses durch die in demselben enthaltenen Schimmelpilze in Fett verwandelt werde.

Aus den Untersuchungen v. Schneider's[1]) ergiebt es sich, dass die im Pollen enthaltene geringe Eiweissmenge durchaus nicht ausreicht, um aus derselben die Menge des gebildeten Wachses zu erklären, und dass jedenfalls der Zucker im Honig zur Wachsbildung verwendet wird. In Betreff der Leichen-Fettbildung fand Secretan[2]) im hiesigen Laboratorium, dass aus völlig entfettetem Fleisch oder Eiweiss beim Liegen unter der Erde, oder unter Wasser, unter keinen Umständen Fett entsteht. Die negativen Resultate Secretan's wurden durch die positiven Beobachtungen des Prof. Nencki ergänzt[3]), nach dessen Versuchen das Fettgewebe von allen thierischen Geweben am längsten der Fäulniss widersteht. Während der Muskel ganz in lösliche Producte, die allmählich weggeschwemmt werden, umgewandelt wird, bleibt das Fett, namentlich im kalkreichen Boden oder Wasser, wo das Fett zum geringen Theil in Kalkseifen verwandelt wird, als eine voluminöse consistente Masse um die Knochen herum, einer lockeren Gypshülle vergleichbar, zurück. Bei oberflächlicher Betrachtung solcher Leichentheile, namentlich Kinderleichen mit fettreichem Unterhautzellgewebe, hat es allerdings den Anschein, als ob um den Knochen

[1]) Ann. Chem. Pharm. **162**, 256.

[2]) Archives des Sciences de la Bibliothèque Univ. Genève, 1876.

[3]) Artikel „Eiweisskörper" in Fehling's neuem Handwörterbuch der Chemie, Bd. II, S. 1174.

herum statt Muskeln Fett aufgelagert wäre. Dies hat jedenfalls die irrige Auffassung veranlasst, als seien die Muskeln in Fett verwandelt worden.

In Folgendem soll gezeigt werden, dass auch die Angabe Blondeau's — die Umwandlung des Caseïns zu Fett im Roquefort-Käse betreffend — eine falsche ist.

Für einen aufmerksamen Leser genügt allerdings nur das Durchlesen der Blondeau'schen Abhandlung, um auf der Stelle das Unhaltbare und Falsche in seinen Angaben zu erkennen. Auch hat ein Jahr später Brassier[1]) durch sehr sorgfältige Analysen einerseits frischen, andererseits alten Käses (nach 2-, 4-, 7monatlichem Liegen im Keller) die Versuche Blondeau's nicht allein nicht bestätigt, sondern eher das Gegentheil gefunden. Leider hat Brassier unterlassen, die Arbeit Blondeau's einer eingehenden Kritik zu unterwerfen. Mit der kurzen Bemerkung, es seien „expériences, qui sont loin d'être à l'abri de toute critique", geht er über dir Arbeit Blondeau's hinweg. Neuerdings erklärte Boussingault in einer Versammlung der „Societé centrale d'agriculture de France" 1878: er müsse die oft ausgesprochene verkehrte Ansicht verwerfen, dass sich bei der Reifung des Roqueforter Käse ein Theil des Proteïns in Fett verwandele.

Darin, dass Brassier die Fehlerquellen in der Publication Blondeau's nicht einzeln hervorhob, ist wohl die Ursache zu suchen, weshalb die Untersuchungen Brassier's nicht als directe Widerlegung der Angaben Blondeau's betrachtet wurden; denn es wurde nicht erörtert, „ob etwa einflussreiche Unterschiede aus der Bereitung und aus den Verhältnissen des Aufbewahrungsortes resultiren (Meissner, Berichte über die Fortschritte der Anatomie und Physiologie im Jahre 1865, S. 323)." Auch Dr. W. Fleischmann[2]), in seinem sonst so vortrefflichen Werke, indem er sich auf die Arbeit Blondeau's beruft, sagt: „die Frage, ob sich während der Reifung fetter Weichkäse unter der

[1]) Ann. chim. phys. [4] 5, 1865.
[2]) „Das Molkereiwesen", Braunschweig 1879.

Mitwirkung von organisirten Fermenten aus den Proteïnkörpern Fett abspalten könne, ist bis jetzt noch immer eine offene."

Bei der Lectüre der Arbeit Blondeau's ist sofort auffallend der sehr niedrig gefundene Wasser- und der ebenfalls ausserordentlich geringe Fettgehalt im frischen, nicht eingekellerten Roqueforter Käse. Man findet aber bald die Erklärung hierfür, wenn man den von Blondeau eingeschlagenen Gang der Analyse, den ich hier wörtlich mittheile[1]), verfolgt: „Nous commençâmes par dessécher le fragment (100 gr.) de fromage sur lequel nous opérions, en le plaçant sous une cloche à côté d'un vase, contenant de l'acide sulfurique (wie lange der Käse über SO_4H_2 getrocknet worden und ob bis zu constantem Gewichte, wird nicht gesagt); puis, après avoir déterminé la quantité d'eau qu'il abandonnait dans ces circonstances (der Käse verlor 11,84 pCt. Wasser), nous le reprîmes par de l'eau distillée, afin de connaître la nature et la quantité de matière qu'il pouvait céder à ce liquide (die im Wasser lösliche Materie war 0,88 Grm. Milchsäure). Après l'avoir desséché de nouveau, nous le traitâmes par un mélange d'alcohol et d'éther, afin de le dépouiller des matières solubles dans ces liquides (ob so lange die Extraction fortgesetzt wurde, bis im Alkohol und Aether nichts mehr überging, wird nicht gesagt). Le poids de cette matière grasse était 1,85 gr. (für 100 Grm. frischen Käses)."

Jedem, der Wasserbestimmungen im Käse ausgeführt hat, ist es gewiss bekannt, dass eine so grosse Menge einer so eiweissreichen Materie durch blosses Liegen im Exsiccator über SO_4H_2 auch nach Monaten ihr Wasser nicht vollständig verliert. Die Wasserbestimmung im Käse müsste unter allen Umständen durch Trocknen im Luftbade bei 110—120° geschehen, und es ist kein Zweifel, dass die Blondeau'sche Wasserbestimmung eine ungenaue ist.

Ein Käse, der aus theilweise abgerahmter Milch bereitet wird, mit nur 1,85 pCt. Fett ist ein Ding der Unmöglichkeit.

---

[1]) Ann. chim. phys. [4] 1, 210. 1864.

Nach der Zusammenstellung von König[1]) enthalten selbst die Magerkäse (holländischer Nögelobst, Kümmel- und Vorarlberger Käse) im Mittel noch 8,41 pCt. Fett.

Auf Grund der Wasserbestimmung des Alkohol-Aetherextractes und der in Wasser löslichen Milchsäure glaubt Blondeau, dass der frische, nicht eingekellerte Roqueforter Käse folgende Zusammensetzung habe:

Caseïn	85,43
Fett	1,85
Milchsäure	0,88
Wasser	11,84
	100,00

Wie man sieht, ist das Caseïn nicht aus direct gefundenem Stickstoff, sondern aus procentischer Differenz nach Abzug des Wassers, Fettes und der Milchsäure berechnet worden. Asche wurde überhaupt nicht bestimmt, und wir lernen hier zum ersten Male einen ganz aschefreien Käse kennen. Blondeau hielt es jedoch für nöthig, wahrscheinlich um seine Gewissenhaftigkeit zu zeigen, den als Caseïn angeführten Theil einer Elementaranalyse zu unterwerfen. Die mitgetheilten Zahlen sind für den Werth der ganzen Arbeit so charakteristisch, dass ich sie hier in Abschrift mittheilen will (s. l. c. S. 211).

„I. 0,gr. 467 de substance nous ont donné 1,075 d'acide carbonique et 0,325 d'eau.

II. 0,gr. 539 de substance nous ont donné 0,098 d'azote.

De ces résultats on déduit en centièmes

		Dumas et Cahours.
Carbone	62,95	63,15
Hydrogène	7,70	7,89
Azote	18,18	18,42
Oxygène	11,17	10,54
	100,00	100,00

Cette composition est tout à fait analogue à celle assignée par MM. Dumas et Cahours à la caséine."

---

[1]) „Chemische Zusammensetzung der Nahrungs- und Genussmittel." Berlin 1879, S. 48.

In Wahrheit aber erhielten Dumas und Cahours[1]) für das Caseïn der Schaafmilch 53,52 pCt. C, 7,07 pCt. H und 15,80 pCt. N. Indem Blondeau seine Zahlen niederschrieb, hat er gewiss keine besondere Kenntniss der Eiweisssubstanzen seinen Lesern zugemuthet. Der Erfolg hat ihn nicht getäuscht. So hat z. B. Prof. Meissner[2]) in seinem Bericht über die Blondeau'sche Arbeit noch besonders erwähnt, dass der in dem frischen Käse „als Caseïn aufgeführte Theil eine Zusammensetzung ergab, welche diese Bezeichnung rechtfertigte."

Die Zahlen Blondeau's lassen eine zweifache Deutung zu: entweder wurde die Elementaranalyse ausgeführt und das von ihm analysirte Caseïn nur stark mit Fett vermengt (dafür spricht der gefundene hohe Kohlen- und Wasserstoffgehalt), oder die Elementaranalyse ist gar nicht gemacht, sondern erfunden worden, was der merkwürdig hohe Stickstoffgehalt andeutet. Dass Blondeau Dichtung für Wahrheit gern gelten lässt, geht aus der naiv hervorgehobenen Uebereinstimmung seiner Analyse mit den Zahlen von Dumas und Cahours hervor.

Aus dem Mitgetheilten ergiebt sich, welchen Werth die nach gleichem Schema ausgeführten Analysen des eingekellerten Käses haben können. So brauchte Blondeau den Fettgehalt des Käses nach einmonatlichem Liegen nur gleich 16,1 % zu setzen, was noch immer für Roqueforter Käse eine zu niedrige Zahl ist, um gegenüber dem frischen Käse, den er nur mit 1,85 % bedachte, schon eine colossale Zunahme von Fett zu erhalten.

Obgleich das Durchlesen der Blondeau'schen Arbeit hinreichend ist, um die Unzulässigkeit seiner Behauptungen einzusehen, so war es doch bei der Wichtigkeit der Frage wünschenswerth, Analysen von frischem und von altem Roqueforter Käse auszuführen, um den wirklichen Sachverhalt zu eruiren, und vielleicht auch über die bis jetzt wenig bekannten Ver-

---

[1]) Ann. chim. phys. [3] **6**, 418.

[2]) Bericht für 1864, S. 340.

änderungen, welche der Käse beim Reifen erleidet, Aufklärung zu erhalten.

Bevor ich meine Analysen mittheile, will ich nur wenige Worte über die Fabrikation des Roqueforter Käses vorausschicken. Die Angaben entnehme ich dem Buche von Pourieau[1]) und einer Abhandlung des Director Schatzmann[2]) in Lausanne: „Ueber die Käseindustrie von Roquefort."

Roquefort liegt im südlichen Frankreich (Departement Aveyron) am südlichen Abhange der Hochebene des Larzac. Die genannte Hochebene besteht aus Kalkboden (Juraformation) mit häufigen Einlagerungen von Thon und Mergel; sie besteht aus theils zerrissenen Felswänden, scharf abgegrenzten Terrassen, theils aus mehr oder minder geneigten Abhängen. Die Keller von Roquefort waren ursprünglich natürliche Höhlen, die man einfach eingemauert hat; später, als der Bedarf an Räumlichkeiten zunahm, erweiterte man die Höhlungen und Spalten.

Die Keller sind grösstentheils Besitzthum der „Societé des Caves réunies", welche ungefähr $^2/_3$ des sämmtlichen echten Roquefort in den Handel bringt; zum Theil sind sie im Besitz kleinerer Gesellschaften und einzelner Privaten. Jeder Keller besteht aus drei Räumlichkeiten: zuerst, zu ebener Erde ist die Wagekammer (Le poids), wo die Käse von den Bauern abgegeben, sortirt und gewogen werden. Unter dem Wagezimmer befindet sich die Salzkammer (Le saloir). (Die Käse werden ungesalzen von den Bauern abgeliefert.) „Nun folgen nach der Tiefe hin die eigentlichen Kellerräume und zwar in fünf verschiedenen Etagen übereinander. Man hat dazu die natürlichen unterirdischen Höhlungen mit den Spalten (Luftzügen) in verschiedener Weise benutzt, dieselben künstlich ausgeweitet und durch gemauerte Wände in verschiedene Kammern getheilt. Es ist leicht begreiflich, dass in diesen colossalen Räumen, je nach der

[1]) „La Laiterie". Paris, Librairie Audot, Niklaus et Cie.

[2]) Zeitschrift für Viehhaltung und Milchwirthschaft, von Dr. Klenze, 1879.

höheren oder tieferen Lage, je nach der grösseren oder geringeren Entfernung der Abtheilungen von einem Luftzuge, oder einem Feuchtigkeitsherde, sehr verschiedene Temperaturen- und Feuchtigkeitsgrade herrschen."

Der Käse wird aus Schafmilch bereitet, und die Zahl der Schafe in Roquefort und Umgebung schätzt Schatzmann gegenwärtig auf 700,000 Stück, wovon 450,000 milchgebende sind. Die Verarbeitung der Milch auf den Bauernhöfen kann hier füglich übergangen werden, nur ein Umstand, der bei Roquefort-Käserei eine grosse und, was den Geschmack anbetrifft, die Hauptrolle spielt, sei hier hervorgehoben. Es betrifft dies das schimmelige Brod, welches dem zerriebenen Käseteig zugesetzt wird. „Die Negotianten, welche die Käse behandeln, legen auf die Zubereitung des Schimmelbrodes einen grossen Werth und fabriciren es daher selbst, um es unter die Bauern zu vertheilen; sie verwenden dazu gleiche Gewichtsmengen Weizen-, Sommer- und Winter-Gersten-Mehl, mischen dasselbe mit einem sehr starken Sauerteig, den sie in grosser Quantität zusetzen (1 Hectoliter auf 23 Pfd. Teig), und mit einem Liter Weinessig. Nachdem man die Teigmasse sehr lange und stark bis zum Hartwerden geknetet hat, wird sie sehr gut gebacken, und an einem eher warmen als kühlen Orte aufbewahrt. Ist der Schimmel im ganzen Laibe gleichmässig vertheilt, so wird die Kruste vom Brod weggeschnitten und der Rest zu einem feinen Pulver zermalmt, die grösseren Brosamen werden durch ein Sieb beseitigt. Man bringt zunächst in eine Form aus glasirtem Thon (welche mit kleinen Löchern versehen ist) eine Schicht Käse, die ungefähr den dritten Theil der Form einnimmt, streut dann Schimmelbrod darüber, giebt eine zweite Schicht Käse, die man gleichfalls bestreut, und füllt dann vollständig auf, und zwar bedeutend über den Rand der Form. Um die Masse gut zu verbinden und mit dem Brod zu mischen, wird sie gut mit den Händen eingepresst."[1]) Der Schimmelpilz in dem Käse entsteht also nicht während des Verbleibens in den Kellern, wie dies vielfach irrthümlich

[1]) Schatzmann, a. a. O. S. 16.

geglaubt wird, sondern wird dem frischen Käseteig noch vor der Ablieferung an den Kellerbesitzer, von den Bauern zugesetzt.

Durch die freundliche Vermittelung des Hrn. Prof. Dor in Lyon erhielt ich von Hrn. Mialane et Cie. (Propriétaires des Caves à Roquefort) einen frischen Roqueforter Käse, wie er von den Bauern hergestellt, also bereits mit dem Schimmel versetzt, aber noch nicht eingesalzen, an die Kellerbesitzer abgeliefert wird. Da die Sendung per Post und noch in kalter Jahreszeit (im April) effectuirt wurde, so erhielt ich ihn ganz frisch und ohne jedes Anzeichen einer eintretenden Gährung. Der frische Käse von $2^1/_3$ Kilo Gewicht hatte einen angenehmen milden Geschmack und schwach saure Reaction. Die mit Schimmel versetzten Partien mit etwas Wasser angerührt, zeigten bei der mikroskopischen Untersuchung fast nur Mycelien und Sporen der „Penicillium glaucum", daneben in spärlicher Menge Körnchen, Schollen, die im Aussehen aufgequollenen Stärkekörnern ähnlich waren. In der That, als die schimmeligen Partien des Käses mit stark verdünnter SO_4H_2 erwärmt und sodann mit Jodtinctur versetzt wurden, färbte sich die Flüssigkeit blau.

Der Gang der Analysen dieses und des folgenden Käses war nun folgender:

Sowohl aus der Oberfläche wie aus der Mitte werden mehrere grössere Stücke herausgeschnitten, in einem Porcellanmörser zerrieben und sofort in für die verschiedenen Bestimmungen erforderlichen Quantitäten abgewogen. In einer Portion wurde der Gehalt an Wasser und Asche, in einer zweiten der Gehalt an Stickstoff und in einer dritten, grösseren, der Gehalt an Fett und Caseïn bestimmt. Um die Fehlergrenzen der Methode kennen zu lernen, wurden die Bestimmungen doppelt ausgeführt.

Die erhaltenen Zahlen sind nun folgende:

Wasser und Asche.

I. 1,8108 Grm. Käse im Platintiegel im Luftbade bis 115°—120° bis zu constantem Gewichte getrocknet, verloren 0,8999 Grm. oder 49,69 % Wasser. Die trockne Substanz bis zu constantem Gewichte geglüht hinterliess 0,0316 Grm. Asche oder 1,74 %.

II. 1,7502 Grm. Käse verloren 0,8687 Grm. H_2O oder 49,63 % und gaben 0,0307 Grm. oder 1,7540 % Asche.

Der geringe Aschegehalt ist dadurch bedingt, dass der Käse nicht gesalzen war.

Fett- und Caseïnbestimmungen

wurden in der Weise ausgeführt, dass die abgewogene Menge in ein Kölbchen hineingebracht und mit Alkohol und Aether so lange extrahirt wurde, bis einige Tropfen des Aethers, auf dem Uhrglas verdunstet, keinen Rückstand hinterliessen. Alkohol und Aether wurden abdestillirt, das zurückgebliebene Fett anfangs auf dem Wasserbade, nachher im Exsiccator über SO_4H_2 bis zu constantem Gewicht getrocknet.

I. 8,7384 Grm. frischen Käses, auf die Weise völlig extrahirt, gaben 2,3911 Grm. oder 27,36 % Fett. Der entfettete Käse wurde hierauf in 60 Ccm. 0,5 % KHO durch Digeriren auf dem Wasserbade aufgelöst. Ein Theil davon durch ein nicht befeuchtetes Filter, von dem geringen ungelösten Rückstande filtrirt, und aus 10 Ccm. des Filtrates das gelöste Caseïn mittelst stark verdünnter Essigsäure gefällt. Das gefällte Caseïn auf ein getrocknetes, gewogenes Filter gebracht und gut ausgewaschen, wog nach dem Trocknen 0,2017 Grm. Für die 60 Ccm. und auf den frischen Käse = 8,7384 Grm. berechnet, ergiebt sich der Caseïngehalt = 13,78 %.

II. 10,5001 Grm. frischer Käse auf die gleiche Weise behandelt, gaben 2,88 Grm. oder 27,47 % Fett und 13,54 % Caseïn. Es ist zu bemerken, dass bei der Digestion des entfetteten Käses auf dem Wasserbade mit verdünnter KHO nur ein ganz geringer, vorwiegend aus Schimmelpilzen bestehender Rückstand hinterbleibt. Um die möglicher Weise aus dem frischen Käse durch den Aether aufgenommene Milchsäure nachzuweisen, wurde bei der ersten Fettbestimmung der Aetherextract nach dem Trocknen mit Wasser digerirt und der wässrige Auszug mit Zinkoxydhydrat gekocht. Die vom überschüssigen Zinkoxyd filtrirte Lösung hinterliess nach dem Verdunsten eine unwägbare Menge kleiner Kryställchen, die jedoch nicht die für das Zinklactat charakteristischen Formen besassen. Auch ergab die Elementaranalyse des bei der zweiten Fettbestimmung erhaltenen ätherischen Auszuges Zahlen, die nur wenig von der Zusammensetzung der Butter abweichen. 0,2551 Grm. dieses Aetherextractes gaben 0,6996 Grm. CO_2 und 0,2672 Grm. H_2O, oder 74,8 % C und 11,60 % H. Nach den Zusammenstellungen König's[1]) enthält das Butterfett 75,63 % C und 11,87 % H.

[1]) Chemische Zusammensetzung der Nahrungs- und Genussmittel. Berlin 1879, S. 15.

Die Stickstoffbestimmungen des frischen Käses lieferten folgende Zahlen:

I. 0,5982 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 16,8 Ccm. N-Gas bei 11° T. und 707 Mm. Bar., oder 3,11 % N. Unter Zugrundelegung des für das Caseïn der Schaafmilch von Dumas und Cahours erhaltenen Stickstoffgehaltes, 15,8 %, würden 3,11 Grm. N = 19,81 Grm. Caseïn entsprechen.

II. 0,4861 Grm. frischen Käses gaben 15,2 Ccm. N-Gas bei 18,2° T. und 705 Mm. Bar., oder 3,4 % N-Gas, entsprechend 21,51 Grm. Caseïn.

Aus den oben für das Caseïn mitgetheilten Zahlen geht hervor, dass bereits in nicht eingekellertem Käse, blos durch die Art der Bereitung, die kleinere Hälfte des Milchcaseïns in eine lösliche, aus der alkalischen Lösung durch Essigsäure nicht fällbare Modification übergeführt worden ist. Denn während aus dem gefundenen Stickstoffgehalte die Menge der Proteïnsubstanzen des frischen Käses im Mittel auf 20,78 % sich berechnet, ergaben die gut unter einander für das fällbare Caseïn stimmenden Zahlen nur 13,7 %.

Aus den angeführten Zahlen ergiebt sich für den frischen, nicht eingekellerten Roqueforter Käse folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	Im Mittel.
Wasser	49,69	49,63	49,66
Caseïn	13,79	13,66	13,72
Lösliches Eiweiss	6,02	7,84	6,93
Fett	27,36	27,47	27,41
Asche	1,75	1,74	1,74
	98,61	100,34	99,46

Von dem gleichen Kellerbesitzer in Roquefort, Hrn. Mialane et Cie., erhielt ich auf meinen Wunsch einen Käse, der einen Monat lang in Roquefort in seinen Kellern aufbewahrt wurde. Die Analyse dieses Käses wurde genau so wie die des frischen ausgeführt, so dass ich mich nur auf die Mittheilung der erhaltenen Zahlen zu beschränken brauche.

Wasser- und Aschebestimmungen.

I. 2,8787 Grm. Käse, bis zum constanten Gewichte getrocknet, verloren 1,0599 Grm. oder 36,81 % Wasser. Der trockene Käse, im Platintiegel bis zum constanten Gewicht geglüht, hinterliess 0,1450 Grm. oder 5,0 % Asche.

II. 2,8222 Grm. des Käses verloren 1,0458 Grm. oder 37,05 % Wasser und hinterliessen nach dem Glühen 0,1358 Grm. oder 4,52 % Asche.

Da der jetzt analysirte Käse gesalzen war, so war es von Interesse, den Gehalt desselben an Kochsalz zu ermitteln. Es wurde deshalb die bei der ersten Bestimmung erhaltene Asche in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit NO_3Ag im Ueberschusse versetzt.

Aus 0,1450 Grm. Asche wurden 0,1947 Grm. AgCl oder 0,0798 Grm. ClNa erhalten, was 54,68 % Kochsalz in der Asche entspricht.

Fett- und Caseïnbestimmungen.

17,1485 Grm. des Käses mit Alkohol und Aether extrahirt, gaben 5,3561 Grm. oder 31,23 % Fett. Der entfettete Käse wurde in 500 Ccm. 0,5 % KHO-Lösung auf warmem Wasserbade gelöst und von der geringen Menge ungelösten Rückstandes, der fast nur aus den Penicilliumfäden bestand, filtrirt. Aus 200 Ccm. des Filtrates wurde das Caseïn durch verdünnte Essigsäure gefällt und wog nach dem Trocknen 0,345 Grm., was auf die gesammte Flüssigkeit, entsprechend 17,1485 Grm. des Käses, 5,02 % Caseïn ausmacht.

Stickstoffbestimmungen.

I. 0,5925 Grm. des Käses gaben 21,6 Ccm. N-Gas bei 720 Mm. Bar. und 14° T. = 4,06 % N, entsprechend 25,8 % Caseïn.

II. 0,6713 Grm. des gleichen Käses gaben 24,7 Ccm. N-Gas bei 720 Mm. Bar. und 14° T. oder 4,09 % N, entsprechend 26,0 % Caseïn.

Für die procentische Zusammensetzung des Käses nach einmonatlichem Liegen im Keller wurden also folgende Zahlen erhalten:

	I.		II.	Im Mittel.
Wasser	36,81		37,08	36,93
Caseïn	5,02	Caseïn +	26,00	5,02
Lösliches Eiweiss	20,77	lösl. Eiweiss		20,77
Fett	31,23		—	31,23
Asche	5,03		4,52	4,78
	98,86			98,73

Um zu sehen, ob nach einmonatlicher Reifung eine merkbare Zersetzung des Eiweisses eingetreten ist, habe ich den Gehalt dieses Käses an flüchtigen Fettsäuren, welche bei der Käsegährung wohl nur vom Eiweiss herstammen,

bestimmt. Es wurden zu dem Zwecke 227 Grm. des Käses mit viel Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, mit 10 Ccm. englischer SO_4H_2 angesäuert und der Destillation unterworfen, und zwar wurde so lange destillirt, bis die übergehende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirte. In dem Destillate (im Ganzen 1230 Ccm.) wurde der Säuregehalt durch Titrirung mit Barytlösung von bekanntem Gehalte bestimmt. Es wurden so, wenn der Säuregrad auf Buttersäure bezogen wird, im Ganzen 0,418 Grm. oder 0,18 % Buttersäure erhalten.

In den Kellern zu Roquefort verbleiben die Käse, um den Reifungsprocess durchzumachen, mehrere Monate. Die im Mai und Juni eingekellerten Laibe kommen im September bis November zum Verbrauch. Um nun die Zusammensetzung der gereiften Roqueforter Käse kennen zu lernen, habe ich von einem Grosshändler in Paris reife und auch ganz alte Roqueforter Käse bezogen. Meine Absicht war, die verschiedenen Bestandtheile des alten Käse zu isoliren, um so die Producte des Reifungsprocesses kennen zu lernen. Ich habe dabei auch mehrfach Analysen nach gleichem Schema, wie die des frischen Käse, ausgeführt, und will hier Vergleichs halber eine solche mittheilen.

Wasser- und Aschebestimmungen.

I. 6,7566 Grm. eines alten Käse bis zum constanten Gewicht getrocknet, verloren 1,5914 Grm. oder 23,553 % Wasser. Ferner 1,5695 Grm. des gleichen Käses, zuerst getrocknet und dann im Platintiegel ausgeglüht, hinterliessen 0,0985 Grm. oder 6,27 % Asche. Um den Kochsalzgehalt zu bestimmen, wurde eine andere Portion des Käses verascht, die Asche in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit Silbernitrat gefällt. Aus 0,1070 Grm. Asche erhielt ich 0,1923 Grm. AgCl = 0,0784 Grm. ClNa oder 73,27 % ClNa.

Fett- und Caseïnbestimmungen.

23,5895 Grm. des Käses, mit Alkohol und Aether vollständig extrahirt, gaben 9,4683 Grm. oder 40,13 % Fett. Der entfettete Käse wurde in 0,5 % KHO gelöst, filtrirt und der geringe Rückstand auf dem Filter gut ausgewaschen. Aus dem Filtrate durch verdünnte Essigsäure gefälltes Caseïn wog nach dem Trocknen 1,913 Grm. oder 8,53 % Caseïn.

Stickstoffbestimmung.

0,7901 Grm. des Käses gaben 30,4 Ccm. N-Gas bei 14,2° T. und 714 Mm. Bar. oder 4,24 % N.

Die procentische Zusammensetzung dieses Käses nach gleichem Schema, wie früher, berechnet, würde folgende sein:

	I.
Wasser	23,54
Caseïn	8,53
Lösliches Eiweiss	18,47
Fett	40,13
Asche	6,27
	96,94

Selbstverständlich ist eine solche Zusammenstellung für den alten Käse nicht mehr zulässig. Wie in den früheren Analysen, so wurde auch hier unter der Rubrik „lösliche Eiweissstoffe" die aus dem gefundenen Stickstoff, nach Abzug des fällbaren Caseïns, berechnete Eiweissmenge gesetzt. In Wirklichkeit aber ist der Stickstoff des alten Käses nur zum Theil als lösliches Eiweiss oder Pepton enthalten, ein anderer Theil des Stickstoffs ist darin in Form von Tyrosin, fetten Amidosäuren und von Ammonsalzen der flüchtigen Fettsäuren enthalten. Eine genauere Bestimmung jeder von diesen Substanzen ist bei der Schwierigkeit ihrer Trennung vor der Hand nicht möglich. Eine ungefähre Vorstellung über die Natur und Quantität dieser Bestandtheile habe ich auf folgende Weise zu ermitteln gesucht.

$^1/_2$ Kilo des ganz alten Käses, dessen Analyse oben mitgetheilt wurde, habe ich mit viel Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, mit 20 Ccm. englischer SO_4H_2 angesäuert, der Destillation unterworfen und in dem Destillate, wie oben angegeben, den Säuregrad bestimmt. Die Hauptmenge des Destillates wurde sodann mit Natron neutralisirt und auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet. Die durch Schwefelsäure aus den Natronsalzen abgeschiedenen Fettsäuren wurden über Chlorcalcium, dem etwas Aetzbaryt zugesetzt worden, getrocknet und aus einem Fractionirkölbchen destillirt. Die Flüssigkeit ging zwischen 120° bis 155° über, ohne einen constanten Siedepunkt zu zeigen. An eine wiederholte Fractionirung

war bei der geringen Menge der Fettsäuren nicht zu denken. Jedenfalls bestanden sie vorwiegend aus Buttersäure, und wenn der Säuregrad auf die letztere bezogen wird, so wurden im Ganzen 6,8 Grm. oder 1,36 % Buttersäure von dem Gewichte des Käses erhalten.

Der Retortenrückstand wurde filtrirt, mit viel Wasser verdünnt, die zugesetzte SO_4H_2 durch Barythydrat gefällt, filtrirt und von Neuem destillirt. Das ammoniakalische Destillat wurde mit Salzsäure neutralisirt und in 5 Ccm. desselben das Ammoniak als Platinsalmiak bestimmt. Die auf diese Weise erhaltene NH_3-Menge betrug 1,4 % von dem Gewichte des Käses.

Nach der Entfernung der flüchtigen Fettsäuren und des NH_3 ergab der Retortenrückstand, auf dem Wasserbade concentrirt, einen syrupösen Rückstand, aus dem beim Erkalten zunächst Tyrosin in schönen Drusen auskrystallisirte. Das Tyrosin wurde abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Im Ganzen wurden 0,837 Grm. oder 0,167 % Tyrosin erhalten. Aus der Mutterlauge des Tyrosins krystallisirte bei weiterer Concentration das Leucin heraus, das jedoch von der syrupösen, peptonartigen Materie, die auch die Hauptmenge bildete, sich nicht gut trennen liess.

Wird Roqueforter Käse mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, mit Schwefelsäure oder auch mit Essigsäure angesäuert und destillirt, so geht in das Destillat eine flüchtige Materie über, die diesem Käse den specifischen Geruch und Geschmack verleiht. Da ich die Beobachtung machte, dass die grösste Menge dieser flüchtigen Materie aus altem Käse erhalten wird, so versuchte ich durch Destillation eines zwei Kilo wiegenden Käses, der mir mit der Bemerkung „le plus vieux que possible“ zugeschickt worden, und der ganz brüchig und von Schimmelpilzen gänzlich durchsetzt war, diesen flüchtigen Stoff in grösseren Mengen zu erhalten. Zu dem Zwecke wurde das erhaltene Destillat mit Natron neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug hinterliess ein sehr flüchtiges, wenig gelb gefärbtes Oel von scharfem brennendem Geschmack, neutraler Reaction und dem specifisch modrigen Schimmelgeruch, der das ganze Labora-

torium erfüllte. Leider krystallisirte das Oel nicht, und es gelang auch nicht, es in irgend eine analysirbare Form zu bringen. Dieser Käse enthielt in 100 Theilen nur 19,94 % Wasser und 35,11 % Fett. Der Rest bestand in überwiegender Menge aus peptonartigen Materien neben Leucin, Tyrosin und Ammoniaksalzen der flüchtigen Fettsäuren.

Wenn wir die nach gleichem Schema ausgeführten Analysen zusammenstellen, so erhalten wir für den Reifungsprocess des Käses folgendes Resultat:

	Frischer Käse.	Käse nach einmonatl. Liegen im Keller.	Ganz alter Käse.
Wasser	49,66	36,93	23,54
Caseïn	13,72	5,02	8,53
Lösliches Eiweiss	6,93	20,77	18,47
Fett	27,41	31,23	40,13
Asche	1,74	4,78	6,27
	99,46	98,73	96,94

Die auffallendste Veränderung, welche der Käse beim Altwerden erleidet, ist daher der Wasserverlust — die Vertrocknung —. Die Zunahme an Fett ist nur eine scheinbare, denn wenn wir den Procentgehalt auf 100 Theile trockner Substanz beziehen, so erhalten wir für das Fett und die Proteïnsubstanzen (Caseïn + lösliches Eiweiss) folgenden Gehalt:

	Fett.	Eiweiss.
Frischer Käse in 100 Thln. trockner Substanz	53,91 %	40,80 %
Nach einmonatlichem Liegen	49,94 „	40,53 „
Alter Käse	56,14 „	37,78 „

Der nur um Weniges höhere Fettgehalt im alten Käse kann einfach in der Verschiedenheit der Bereitung — mehr oder weniger abgerahmter Milch — bedingt sein. Auch durch den Umstand, dass durch Bildung flüchtiger Producte aus dem Eiweiss der Procentgehalt des letzteren sich vermindert, wird der Fettgehalt in Procenten ein wenig erhöht.

Es ist bemerkenswerth und für die Fäulniss charakteristisch, dass in dem alten Käse, in welchem bereits ein Theil des Eiweisses in Leucin, Tyrosin, flüchtige Fettsäuren und Ammoniak umgewandelt worden, die Menge des unveränderten,

aus der alkalischen Lösung durch Essigsäure fällbaren Caseïns noch immer eine sehr beträchtliche ist.

Ausser der Vertrocknung ist die zweite wesentliche Veränderung, die der Käse beim Reifen erleidet, „der Eiweisszerfall“. Die Zersetzung des Caseïns wird wohl vorwiegend durch die auf der Oberfläche des Käses befindlichen Schimmelvegetationen bewirkt; und in den günstigen Bedingungen für die Schimmelbildung auf der Oberfläche des Käses liegt jedenfalls der Hauptvortheil der Roqueforter Keller. In allen Beschreibungen derselben wird hervorgehoben, dass durch die natürlichen und künstlichen Spalte in den Kellern ein beständiger Luftwechsel vorhanden ist. Der Feuchtigkeitsgrad wird im Durchschnitt von 60° bis 65° angegeben, und die Temperatur in den verschiedenen Kellern, je nach dem Ausgang der Luftzüge, zwischen 5° bis 7°. Es treffen demnach hier die für die Schimmelculturen günstigsten Bedingungen zusammen. Von wie grossem Einflusse gerade der Luftwechsel auf das Leben der an der Luft vegetirenden Pilzformen ist, zeigt ein Versuch von Pasteur[1]), wonach eine Zuckerlösung mit Hefe versetzt, an der Luft in kürzester Zeit vergährt und, falls für raschen Luftwechsel und rasche Entfernung der gebildeten CO_2 gesorgt wird, das Verhältniss der neu gebildeten Hefe zum zersetzten Zucker wie 1:8 ist. Das Verhältniss kann sogar auf 1:4 gebracht werden. In diesem Falle aber lebt und wirkt die Hefe schon nach Art der Schimmelpilze. Lässt man dagegen bei vollkommenem Luftausschluss den Zucker durch Hefe zersetzen, so ist nach vollendeter Vergährung des Zuckers das Verhältniss der neu gebildeten Hefe zu zersetztem Zucker wie 1:89.

Die Producte, welche durch die Käsegährung aus dem Eiweiss gebildet werden, sind ziemlich die gleichen, wie die aus den ersten Stadien der Fäulniss erzeugten. Charakteristisch für die Schimmelgährung ist die ölige Materie von eigenthümlichem Geruch, die aus dem Destillate durch Aether aufgenommen wird.

---

[1]) Etudes sur la Bière, S. 244.

Die von mir erhaltenen Resultate stimmen im Allgemeinen mit den Angaben von Brassier, Alex. Müller[1]) und Anderen überein. Die auffallendsten Veränderungen, welche der Käse beim Reifen erleidet, betreffen den Wasserverlust und Zerfall des Eiweisses in die oben bezeichneten Producte. Es lag nicht im Plan dieser Arbeit, die Verschiedenheiten der Käsegährung, wie sie durch die Art der Zubereitung, der Nachbehandlung, die verschiedenen Schimmelvegetationen u. s. w. bedingt werden, zu untersuchen.

Es sei mir schliesslich gestattet, mit nur wenigen Worten auf die in der Einleitung berührte Frage, „die Fettbildung im lebendigen Thierkörper" betreffend, zurückzukommen. Wenn auch alle oben angeführten Beweise für die Bildung von Fett aus Eiweiss sich als nicht stichhaltig erwiesen haben, so ist damit noch lange nicht der Gegenbeweis geliefert, dass in der lebendigen thierischen oder pflanzlichen Zelle Eiweiss nicht zur Fettbildung verwendet werde.

Je mehr wir uns der Erkenntniss der chemischen Processe in den lebendigen Zellen oder einzelligen Organismen nähern, um so mehr sehen wir die Schwierigkeiten ein, die sich einer einfachen Erklärung derselben entgegenstellen. Die einzelligen Organismen, wie Bacterien oder Hefe, bilden aus den einfachsten chemischen Verbindungen Eiweiss, Fett, Kohlehydrate; assimiliren und modificiren anorganische Salze u. s. w. Nach welchem chemischen Modus? vermöge welcher Kräfte? das sind unbeantwortete Fragen.

Wenn wir demnach einer lebendigen Zelle die Fähigkeit zusprechen müssen, aus jeder beliebigen chemischen Verbindung Fett zu bilden, so ist auch kein Grund vorhanden, zu behaupten, dass eine krankhafte Zelle nicht die Fähigkeit haben sollte, Eiweiss in Fett umzuwandeln. Im Grunde genommen ist daher der Streit, ob nur Eiweissstoffe oder ausschliesslich Zuckerstoffe als Fettbildner des thierischen Organismus aufzufassen sind, ein gegenstandsloser. Die lebendige Zelle kann aus dem einen oder dem anderen Material Fett bilden, und es ist nur die Frage zu lösen, welches von

[1]) Jahresber. f. Agricultur-Chemie, 1870—72, S. 246.

beiden die ergiebigere Fettquelle ist. Dass die Antwort auf diese Frage in erster Linie durch die Natur und individuelle Verschiedenheit der betreffenden lebendigen Zelle, resp. des Zellcomplexes, aus welchem ein Organismus besteht, bedingt wird, liegt auf der Hand.

Laboratorium des Prof. Nencki in Bern.

Ueber das Salireton;

von

P. Giacosa.

Die in Folgendem zu beschreibende Substanz wurde erhalten gelegentlich einiger Versuche, die ich in der Absicht, synthetisch Glucoside zu erhalten, angestellt habe. Ich habe beispielsweise Chinon, Hydrochinon, Saligenin, Pyrogallol mit reinem Traubenzucker in offenen und zugeschmolzenen Röhren bei verschiedenen Temperaturen erhitzt, ohne dass es mir gelungen wäre, synthetisch ein Glucosid darzustellen.

Als ich aber Saligenin und Mannit auf 100° erhitzte, wurde eine neue krystallinische Substanz erhalten, die sich allerdings nicht als eine Verbindung des Saligenin mit Mannit, sondern als ein neues Condensationsproduct des Saligenins selber herausstellte. Ich will diese Substanz mit dem Namen Salireton bezeichnen.

Fortgesetzte Untersuchungen haben mich sodann belehrt, dass der neue Körper in noch grösserer Quantität gewonnen wird, wenn Saligenin statt mit Mannit, mit dem gleichen Aequivalentgewichte Glycerin auf 100° erwärmt wird; und als ich, in ganz anderer Absicht, Saligenin mit Methylal am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmte, wurde ebenfalls die gleiche Substanz, wie aus Mannit oder Glycerin, erhalten.

Zur Darstellung des neuen Körpers habe ich am zweckmässigsten gefunden, gleiche Gewichtstheile Saligenin und wasserfreies Glycerin in zugeschmolzenen Röhren[1]) acht

---

[1]) Beim Erhitzen in offenen Gefässen werden entweder nur Spuren oder gar kein Salireton erhalten.

Stunden lang in kochendem Wasser zu erhitzen: das Saligenin schmilzt und die ganze Masse verwandelt sich in eine schwach gelbliche homogene Flüssigkeit. Beim Oeffnen der Röhren nach dem Erkalten ist kein Druck bemerkbar. Durch Zusatz von Wasser scheidet sich eine gelbliche harzige Masse aus, welche sich beim Kochen zum Theil in Wasser löst, und beim Erkalten des filtrirten wässrigen Auszuges krystallisirt das Salireton in rhombischen Blättern und Nadeln aus. Durch wiederholtes Auskochen des harzigen Rückstandes mit wenig Wasser kann noch etwas mehr von der Substanz gewonnen werden. Die Ausbeute ist jedoch stets nur gering; sie beträgt 2,5 % von dem Gewicht des angewandten Saligenins. Die Hauptmenge des letzteren bleibt unverändert, und kann aus der nach dem Auskrystallisiren des Saliretons erhaltenen Mutterlauge durch Extraction mit Aether wieder gewonnen werden.

Um das Salireton weiter zu reinigen, habe ich es erst aus heissem Wasser, worin es ziemlich löslich ist, umkrystallisirt; noch leichter gelingt es die Substanz rein zu erhalten durch Auflösen der Krystalle in stark verdünnter kalter Kalilauge und Fällen der Lösung mit Salzsäure.

Die auf die eine oder die andere Weise gereinigte und, sei es durch Erhitzen mit Mannit, Glycerin oder Methylal erhaltene Substanz hat stets den gleichen Schmelzpunkt: 121,5°.

Die Elementaranalysen des über Schwefelsäure getrockneten Saliretons ergaben folgende Zahlen:

1. Salireton aus Mannit:

0,1680 Grm. Subst. gaben 0,1002 Grm. H_2O und 0,4534 Grm. CO_2 = 73,60 % C und 5,36 % H.

2. Salireton aus Glycerin:

0,2619 Grm. Subst. gaben 0,7074 Grm. CO_2 und 0,1578 Grm. H_2O = 73,62 % C und 5,42 % H.

0,2544 Grm. Subst. gaben 0,6862 Grm. CO_2 und 0,1558 Grm. H_2O = 73,56 % C und 5,51 % H.

0,2235 Grm. Subst. gaben 0,6030 Grm. CO_2 und 0,1347 Grm. H_2O = 73,57 % C und 5,42 % H.

3. Salireton aus Methylal:

0,2107 Grm. Subst. gaben 0,5699 Grm. CO_2 und 0,1255 Grm. H_2O = 73,76 % C und 5,36 % H.

0,1902 Grm. Subst. gaben 0,5103 Grm. CO_2 und 0,1101 Grm. H_2O = 73,6 % C und 5,20 % H.

Die Zusammenstellung sämmtlicher Analysen ergiebt folgendes Resultat:

%	Salireton aus Mannit.	Salireton aus Glycerin.			Salireton aus Methylal.		Im Mittel.
C	73,60	73,62	73,56	73,57	73,76	73,6	73,61
H	5,36	5,42	5,51	5,42	5,36	5,20	5,38

Die einfachste Formel, welche sich aus diesen gut unter einander stimmenden Zahlen berechnen lässt, ist: $C_{14}H_{12}O_3$.

				Gefunden.
C_{14}	=	168	73,68	73,61
H_{12}	=	12	5,26	5,38
O_3	=	48	21,06	—
		228	100,00	

Die Bildung des Saliretons könnte man durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$2\,C_7H_8O_2 - H_2O - H_2 = C_{14}H_{12}O_3.$$

Die auffallende Erscheinung, dass bei der Bildung des Saliretons ausser Wasser noch Wasserstoff austreten sollte, liess mich vermuthen, dass vielleicht in erster Instanz ein Molekül Saligenin zu Salicylaldehyd oxydirt werde, das sich erst dann mit einem zweiten Saligeninmolekül zum Salireton unter Austritt von Wasser vereinigt:

$$\underbrace{C_7H_8O_2}_{\text{Saligenin.}} + \underbrace{C_7H_6O_2}_{\text{Salicyl-aldehyd.}} = \underbrace{C_{14}H_{12}O_3}_{\text{Salireton.}} + H_2O.$$

Obgleich nun beim Erhitzen von Saligenin mit Glycerin der Geruch nach Salicylaldehyd nicht wahrnehmbar wurde, so habe ich doch äquivalente Mengen Salicylaldehyd und Saligenin genau so wie Saligenin mit Glycerin in kochendem Wasser im zugeschmolzenen Rohre erhitzt. Als nach Verlauf von mehreren Stunden noch immer der Geruch nach Salicylaldehyd wahrnehmbar blieb, wurde das Erhitzen unterbrochen, die Flüssigkeit mit Wasser versetzt und destillirt; mit den Wasserdämpfen ging fast sämmtlicher zugesetzter

Salicylaldehyd über, der in der Retorte zurückgebliebene harzige Rückstand wurde mit wenig Wasser ausgekocht und filtrirt. Im Filtrate krystallisirte das Salireton aus, das nach einmaligem Umkrystallisiren rein war und bei 121,5° schmolz. Die Ausbeute an Salireton war jedoch viel geringer, als wie durch Erhitzen des Saligenins mit Glycerin oder Methylal. Jedenfalls spielt das Salicylaldehyd, ähnlich wie das Glycerin, nur die Rolle einer Suspensionsflüssigkeit.

Die wässrige Lösung des Saliretons giebt mit Eisenchlorid keine blaue Färbung mehr (Unterschied von Saligenin); dagegen die trocknen Krystalle mit concentrirter Schwefelsäure übergossen färben sich, ähnlich wie Salicin und dessen Derivate, schön roth. In fixen Alkalien ist das Salireton leicht löslich und wird daraus durch Säurezusatz in Krystallnadeln gefällt; auch in Ammoniak löst sich das Salireton, wenn auch schwierig, auf. Bei langsamem Verdunsten der ammoniakalischen Lösung wurden durchsichtige, grün gefärbte, makroskopische Prismen erhalten, die ich anfangs für ein neues Derivat des Saliretons hielt. Die grünen Krystalle im Exsiccator getrocknet, verwitterten jedoch rasch und zerfielen zu einem weissen Pulver, das alle Eigenschaften des unveränderten Saliretons zeigte. Die Krystalle waren stickstofffrei, ihr Schmelzpunkt lag bei 121,5°; in heissem Wasser gelöst krystallisirte die Materie durchaus in gleichen Formen wie das unveränderte Salireton; es unterliegt keinem Zweifel, dass die beim Verdunsten der ammoniakalischen Lösung erhaltenen Krystalle nnr Salireton mit Krystallwasser war.

Wie schon erwähnt, schmilzt das Salireton bei 121,5°. Einmal geschmolzen krystallisirt es nicht mehr. Ueber 140° erhitzt entwickelt es plötzlich Gas, ein deutlicher Geruch nach Salicylaldehyd wird bemerkbar, und es bleibt ein harziger Körper zurück. Auch durch längeres Kochen mit Wasser, rascher bei Gegenwart von Mineralsäuren, geht das Salireton in Harz über. Aus gleichem Grunde gelang es mir nie, durch Einwirkung von Chlor oder Brom, Substitutionsproducte zu erhalten. Salireton in Wasser gelöst giebt mit Chlor- oder Bromdämpfen nur harzige Producte. Das

gleiche Resultat wurde erhalten, als Salireton in Chloroform gelöst und mit Chlor resp. Brom behandelt wurde. Um die Natur des beim Erhitzen des Saliretons entstehenden Harzes kennen zu lernen, habe ich Salireton bei 135°—140° bis zu constantem Gewicht getrocknet, den harzigen Rückstand in Aether gelöst, filtrirt und nach Verdunsten des Aethers den Rückstand in verdünnter Kalilauge gelöst und mit Salzsäure gefällt. Der harzige Niederschlag wurde gut ausgewaschen und anfangs im Exsiccator über Schwefelsäure, hierauf im Luftbade bei 140° bis zum constanten Gewicht getrocknet und analysirt.

0,1101 Grm. Substanz gaben 0,3185 Grm. CO_2 und 0,0648 Grm. H_2O. C = 78,89 %. H = 5,21 %.

0,1775 Grm. Substanz gaben 0,5186 Grm. CO_2 und 0,0977 Grm. H_2O. C = 79,67 %. H = 4,95 %.

Die erhaltenen Zahlen, wenn auch nicht mit ganz guter Uebereinstimmung, stehen am nächsten der von Piria[1]) für das Saliretin aufgestellten Formel.

	Versuch.		Die Formel d. Saliretins verlangt:		
C	78,89 %	79,67	C_7	= 84	= 79,20
H	5,21 „	4,95	H_6	= 6	= 5,66
			O	= 16	= 15,14
				106	100,00

Weniger mit der Formel des Saliretins übereinstimmende Zahlen wurden erhalten, als reines trocknes Salireton in gewogenen Platinschiffchen im langsamen Kohlensäurestrome auf 140° erhitzt, bis zum constanten Gewichte bei dieser Temperatur getrocknet und sodann der aus gelblichem, durchsichtigem Harz bestehende Rückstand analysirt wurde.

Beim Uebergang in den harzigen Körper verlor das Salireton 16,3 bis 17,8, im Mittel aus drei Bestimmungen 17,03 %. Auch reines Saligenin habe ich genau wie das Salireton bei 140° bis zu constantem Gewichte getrocknet. Der Gewichtsverlust betrug hier 17,8 %. Die Gleichung:

$$\underbrace{C_7H_8O_2}_{\text{Saligenin}} - H_2O = \underbrace{C_7H_6O}_{\text{Salireton}}$$

verlangt einen Gewichtsverlust von 14,52 %.

[1]) Ann. chim. phys. 69, 318, und [3] 14, 268.

Die für den nicht weiter gereinigten harzigen Rückstand aus Salireton und Saligenin erhaltenen Zahlen sind folgende:

1) Aus Salireton:

0,2388 Grm. Subst. gaben 0,6099 Grm. CO_2 und 0,1191 Grm. H_2O. C = 80,6 %. H = 5,19 %.

2) Aus Saligenin:

0,3640 Grm. Subst. gaben 1,0398 Grm. CO_2 und 0,1895 Grm. H_2O. C = 77,9 %. H = 5,75 %,

Zieht man den Umstand in Betracht, dass sowohl beim Uebergang des Saliretons, wie des Saligenins in das Harz Salicylaldehyd entweicht (eine Erscheinung, die schon Piria[1]) beim Uebergang des Saligenins in Salireton beobachtete, und die ich stets beim Erwärmen von Saligenin und Salireton auf 130°—140° eintreten sah), so liesse sich eine sehr einfache Formel für die Bildung des Saliretins aufstellen:

$$\underbrace{C_{14}H_{12}O_3}_{\text{Salireton.}} - \underbrace{C_7H_6O_2}_{\text{Salicylaldehyd.}} = \underbrace{C_7H_6O}_{\text{Saliretin.}}$$

Allerdings verlangt diese Gleichung einen weit grösseren Gewichtsverlust, als der gefundene beträgt. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass das frei werdende Salicylaldehyd sich nur zum geringsten Theil verflüchtigt, und die Hauptmenge in wasserärmere Condensationsproducte übergeht. Diese ebenfalls harzige Materien dürften die Ursache sein, weshalb bis jetzt das Saliretin noch nie in analytisch reinem Zustande erhalten wurde.

Ich kann daher der Ansicht Kraut's[2]), welcher die Annahme: Saliretin sei Saligenin minus ein Molekül Wasser als „sehr unwahrscheinlich" bezeichnet, nicht unbedingt beistimmen. Dass ein Körper von der empirischen Zusammensetzung: C_7H_6O wohl existire, geht aus meinen oben mitgetheilten Analysen (S. 225) hervor. Natürlich betrachte ich es als eine offene Frage, ob die Zusammensetzung des Saliretins durch die einfache Formel: C_7H_6O oder, was wahrscheinlicher, durch ein Multiplum davon ausgedrückt

[1]) A. a. O.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 156, 123.

werden soll. Andrerseits zeigen die erhaltenen Resultate, dass die Entstehung des Saliretins nicht einfach durch Wasseraustritt geschieht, sondern dass der Bildung dieses Körpers aus Saligenin die Entstehung anderer intermediärer Producte, wie des Saliretons und Salicylaldehyds vorausgeht.

Nencki's Laboratorium in Bern.

Das Verhalten der Zuckerarten zu alkalischen Kupfer- und Quecksilberlösungen;

von

Dr. F. Soxhlet.

Vor anderthalb Jahren habe ich unter dem Titel „das Reductionsverhältniss der Zuckerarten zu alkalischen Kupferlösungen" im chem. Centralblatt (IX. Jahrg., No. 14 u. 15) über Untersuchungen, betreffend die Gewichts- und maassanalytische Bestimmung des Trauben-Invert- und Milchzuckers mittelst alkalischer Kupferlösung vorläufige Mittheilung gemacht; im weiteren Verfolg dieses Gegenstandes wurden auch die Lactose (Galactose), der (durch Säuren) veränderte Milchzucker und die Maltose in den Untersuchungskreis gezogen und sämmtliche genannte Zuckerarten auch auf ihr Verhalten zu alkalischen Quecksilberlösungen (Sachsse'sche und Knapp'sche Lösung) geprüft. Besonderes Gewicht wurde auf die Reindarstellung der Zuckerpräparate gelegt und hierbei zum Theile neue Methoden benutzt, über die in Folgendem gleichfalls berichtet werden soll.

I. Die Reindarstellung der Zuckerarten und das Verhalten der letzteren zu alkalischer Kupferlösung.

A. Invertzucker.

Die Ueberführung von Rohrzucker in den sogenannten Invertzucker, d. i. ein Gemenge von gleichen Gewichtstheilen

Dextrose und Lävulose, gelingt am sichersten durch Erhitzen verdünnter Rohrzuckerlösungen unter Zusatz sehr geringer Mineralsäuremengen auf 100°. C. Nikol[1]) hat die Bedingungen für den glatten Verlauf dieses Zersetzungsprocesses näher festgestellt, und habe ich die von dem Genannten angegebenen Verhältnisse der Concentration, des Säurezusatzes und der Erhitzungszeit im Wesentlichen für richtig befunden; der verwendete Rohrzucker war ein Präparat, erhalten durch dreimaliges Umkrystallisiren von bester Handelsraffinade aus Wasser und Trocknen bei 50° im Vacuum über Chlorcalcium. Ein zweites, aus 80procentigem Alkohol einmal umkrystallisirtes Product gab bei später durchgeführten Versuchen die gleichen Reductionswerthe, wie das erstgenannte Präparat. Zur Ermittelung des Reductionsverhältnisses von Invertzucker zu Fehling'scher Lösung wurden 1procentige und $^1/_2$procentige Lösungen dieser Zuckerart — richtiger Lösungen, die in 100 Ccm. 1 Grm. oder $^1/_2$ Grm. Invertzucker enthielten — wie folgt dargestellt: 9,5 Grm. Rohrzucker wurden in 700 Ccm. heissem Wasser gelöst, mit 100 Ccm. $^1/_5$-Normalsalzsäure (enthaltend 0,72 Grm. Chlorwasserstoff) versetzt; 30 Minuten im Wasserbade auf 100° erhalten, mit titrirter Natronlauge genau neutralisirt und zu 1000 beziehungsweise 2000 Ccm. aufgefüllt.

Maass- und gewichtsanalytische Methode zur Ermittelung des Reductionsverhältnisses der Zuckerarten zu alkalischen Kupferlösungen.

Zur Anwendung kamen die Fehling'sche Lösung und Löwe'sche Glycerin-Kupfer-Natronlösung. Erstere wurde in zwei für sich bereiteten Lösungen verwendet, die genau die von Fehling vorgeschriebenen Mengen Kupfer, beziehungsweise Seignettesalz und Natronhydrat enthielten. Kupferlösung: a) chemisch reiner Kupfervitriol des Handels, ein Mal aus verdünnter Salpetersäure, drei Mal aus Wasser umkrystallisirt, zwischen Fliesspapier trocken gepresst 12 Stunden an der Luft gelegen; 34,639 Grm. zu je 500 Ccm.

[1]) Zeitschr. f. anal. Chemie 14, 176.

gelöst (es wurden auf einmal 10 Liter dieser Lösung dargestellt, immer je 138,556 Grm. gelöst zu 2 Liter); 100 Ccm. dieser Lösung mit der entsprechenden Seignettesalz-Natronlösung versetzt und mit 103 Ccm. 1procentiger Invertzuckerlösung gekocht, gaben 1,7608 Grm. im Wasserstoffstrome reducirtes Kupfer; Rechnung verlangt 1,7619 (Kupfer 31,72). Kupferlösung b): Kupferoxydul mittelst Zucker aus Fehling'scher Lösung abgeschieden, im Wasserstoffstrome reducirt ergab reines Kupfer; 35,244 Grm. wurden in einer etwas grösseren, als der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure unter Salpetersäurezusatz gelöst, mehrere Male eingedampft, die überschüssige Schwefelsäure bis auf einen geringen Rest mit Natronlauge abgestumpft und auf 2 Liter gebracht; 500 Ccm. = 8,811 Grm. Kupfer (180 : 317,2 = 5 : 8,811). Seignettesalz-Natronlauge: 173 Grm. Seignettesalz in 400 Ccm. Wasser + 100 Ccm. Natronlauge: enthaltend 400 Grm. Natriumoxyd = 516 Natriumhydroxyd, im Liter.[1]). Die Seignettesalzlösung war jeden Tag frisch bereitet. Die Benutzung längerer Zeit aufbewahrter Seignettesalz-Natronhydratlösung ist ebenso zu verwerfen, als die Verwendung fertiger Fehling'scher Lösung, die einige Zeit, wenn auch noch so gut verschlossen, aufgehoben war. — Löwe's[2]) Glycerin-Kupfer-Natronlösung kam, um auch kupferreichere Lösungen als die Fehling'sche zu untersuchen, zur Verwendung, und zwar wurden mit derselben nur gewichtsanalytische Bestimmungen ausgeführt: 15 Grm. Kupferoxydhydrat[3]) gelöst mit 60 Grm. Glycerin, 80 Ccm. Natronlauge von 1,34 spec. Gew. und 160 Ccm. Wasser, aufgefüllt zu 500 Ccm. Von dieser Lösung, die nach 5 Minuten langem Kochen für sich nichts ausschied, enthielten je 100 Ccm.

---

[1]) Die vorgeschriebenen 480 Ccm. Natronlauge von 1,14 sp. Gew. entsprechen 52 Grm. Natriumhydroxyd.

[2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. **10**, 453.

[3]) Das nach Löwe'scher Vorschrift bereitete Kupferoxydhydrat lässt sich, entgegen der Angabe Löwe's, nicht längere Zeit aufbewahren, ohne Wasser abzugeben. Das in einer Glasbüchse mit eingeriebenem Glasstöpsel aufbewahrte Präparat ging nach einigen Monaten fast der ganzen Menge nach in schwarzes Kupferoxyd über.

1,953 Grm. Kupfer, also 2,2 Mal so viel als die Fehling'sche Lösung. Zum Abmessen der Flüssigkeiten dienten Pipetten, die am Saugrohr und Ablaufrohr je eine von mir angebrachte Marke hatten; die Büretten waren von 5 zu 5 Ccm. durch Wägung der ausgeflossenen Wassermengen (bei $17^1/_2{}^0$) geaicht, und wurden die abgelesenen Mengen nach der Calibrirungstabelle corrigirt. Die zum Auffüllen verwendeten Messkolben waren gleichfalls mit von mir angebrachten Marken versehen.

Das Reductionsvermögen eines Zuckers wurde auf maassanalytischem Wege in folgender Weise festgestellt: eine mit der Bürette abgemessene Menge der Kupferlösung wurde mit dem gleichen Volum Seignettesalz-Natronlauge versetzt und entweder ohne jede weitere Verdünnung oder nach Zusatz eines oder mehrerer Raumtheile Wasser in einer tiefen Henkelschale zum Kochen erhitzt; zu der heissen Lösung liess ich aus der Pipette 50 oder 100 Ccm. der 1- oder $^1/_2$procentigen Zuckerlösungen unter Umrühren hinzufliessen, kochte 2 beziehungsweise 4 oder 6 Minuten (je nach der Natur des Zuckers) und goss hierauf die ganze Flüssigkeit in ein entsprechend grosses Faltenfilter. Ein mehr oder minder grosser Antheil des Filtrates wurde, ohne abzuwarten, bis die ganze Menge filtrirt war, mit Essigsäure übersättigt und mit Ferrocyankalium auf Kupfer geprüft. Enthielt das Filtrat Kupfer, so wurde ein neuer Versuch mit weniger Kupferflüssigkeit und der gleichen Menge Zuckerlösung angestellt und in der Ausführung derartiger Einzelversuche so lange fortgefahren, bis zwei von einander um 0,1 Ccm. differirende Mengen Kupfervitriollösung gefunden wurden, von denen die eine ein noch kupferhaltiges, die andere ein kupferfreies Filtrat ergab. Die in der Mitte zwischen diesen beiden Quantitäten liegende Menge wurde dann als die gesuchte betrachtet, d. h. jene, welche durch die angewandte Zuckermenge gerade eben zersetzt werden konnte; z. B. 50 Ccm. einer 1procentigen Invertzuckerlösung zu dem siedenden Gemische von 50,6 Ccm. Kupferlösung + 50,6 Seignettesalz-Natronlauge gesetzt, ergaben ein Filtrat, das sich nach dem Ansäuern mit Blutlaugensalz stark roth färbte, während der

nächste Versuch bei Anwendung von 50,5 Ccm. Kupferlösung ein Filtrat lieferte, das keine Farbenveränderung zeigte: Endreaction bei 50,55 Ccm. Kupferlösung = 101,1 Ccm. Fehling'scher Lösung. Für den Nachweis von Kupfer im Filtrat ist die Blutlaugensalzprobe die empfindlichste und sicherste Reaction. 0,2 Ccm. Fehling'scher Lösung, verdünnt mit 400 Ccm. Wasser, lassen sich auf diese Weise noch sehr scharf erkennen. Die auf die beschriebene Weise erzielten Resultate wurden durch Versuche controlirt, in welchen die Menge der Fehling'schen Lösung immer gleich blieb — 100 Ccm. —, während die Zuckermengen gewechselt wurden.

Um das aus Fehling'scher oder Löwe'scher Kupferlösung durch Zucker ausgeschiedene Kupferoxydul durch die Wägungsanalyse zu bestimmen, wurde bei den ersten Versuchen die Flüssigkeit mittelst einer Saugvorrichtung durch ein Doppelfilter rasch filtrirt, der ausgewaschene Niederschlag sammt Filter bis zur Veraschung des letzteren im dünnwandigen Porcellantiegel geglüht und dann mit aufgelegtem Rose'schen Deckel im Wasserstoffstrome bei Gebläsehitze reducirt. Das gewogene Kupfer, nahezu 1 Grm. betragend, war immer vollkommen metallisch. Bei Anwendung grosser Mengen unverdünnter Fehling'scher Lösung hielten Controlfilter, durch welche entsprechende Mengen der genannten Lösung für sich filtrirt wurden, bis zu 20 Mgrm. nicht auswaschbares Kupfer zurück.[1]) Ich habe des letzteren Umstandes wegen in der Folge die Filtration durch Asbest be-

[1]) Märker führt in seiner Mittheilung: „Zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Dextrose mittelst alkalischer Kupferlösung" (chem. Centralbl. 1878, S. 585) mit Bezug hierauf an: Soxhlet spricht z. B. von 20 Mgrm., welche durch ein Filter zurückgehalten wurden. Er Märker) hätte niemals so grosse Mengen, sondern nur 0,4—1,4 Mgrm. erhalten. Märker hat 10—40 Ccm. Fehling'scher Lösung verdünnt auf 100 Ccm., ich habe bis 400 Ccm. unverdünnter Fehling'scher Flüssigkeit filtrirt; daher der Unterschied. Das Zurückhalten von Kupfer dürfte wahrscheinlich durch die Bildung einer Cellulose-Kupferverbindung bedingt werden, die ähnlich entsteht, wie die, welche durch Einwirkung ammoniakalischer Kupferoxydlösung auf Cellulose gebildet wird.

werkstelligt und die Reduction des Kupferoxyduls im Asbestrohr selbst vorgenommen. Ein kleines gerades Chlorcalciumrohr (etwa 120 Mm. lang, 13 Mm. weit), dessen Kugel mit möglichst quer gelegten, nicht zu weichen, mehr steifen Asbestfasern zur Hälfte beschickt ist, wird gewaschen, über freier Flamme, während man Luft durchsaugt, getrocknet, gewogen und in bekannter Weise mit einer Absaugflasche verbunden. Man filtrirt durch einen aufgesetzten Trichter bei schwacher Luftverdünnung — was ungemein rasch geht —, wäscht mit heissem Wasser, dann bei ausgewechselter Absaugflasche zwei Mal mit absolutem Alkohol und zwei Mal mit Aether. Nachdem der Aether durch einen Luftstrom zum grössten Theil verjagt ist, verbindet man die obere weite Oeffnung des Filterrohres vermittelst Kork und Glasrohr mit einem Kipp'schen Wasserstoffapparat, spannt das Asbestrohr nach abwärts geneigt ein und erhitzt mit kleiner Flamme, deren Spitze sich etwa 5 Cm. unter der Kugel befindet, das gesammelte Kupferoxydul. Die Reduction ist in 2—3 Minuten beendigt. Nachdem das Asbestrohr im Wasserstoffstrom erkaltet und schliesslich Luft durch das Röhrchen gesogen wurde, wird gewogen. Löst man nach der Wägung das metallische Kupfer in verdünnter Salpetersäure, so kann das ausgewaschene und wieder getrocknete, nun aber um 10—15 Mgrm. leichtere Rohr wieder verwendet werden. Die ganze Bestimmung dauert nicht länger als eine Stunde. Die später mitzutheilenden Wägungsanalysen sind sämmtlich nach dieser Methode ausgeführt. Tollens und Rodewald[1]) bedienten sich bei ihrer Arbeit über das Reductionsverhältniss des Milchzuckers zu alkalischer Kupferlösung dieser meiner „eleganten Methode der Asbestfiltration, weil sich bequemer und schneller auf diese Weise arbeiten lässt, die Bedenken wegen des durch das Papier niedergeschlagenen Kupfers wegfallen, und weil die Gefahr der Wiederauflösung von gefälltem Kupferoxydul in einem engen und kleinen Asbestfilter geringer ist, als in einem Papierfilter, welches grosse Oberfläche bietet.“ Wie angegeben,

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 11, 2076.

erfolgt die Reduction des Kupferoxyduls im Wasserstoffstrome schon bei ganz schwacher Hitze. Ich überzeugte mich von dem nothwendigen Temperaturminimum, indem ich ein mit 4 Grm. trockenem Kupferoxydul beschicktes Glasröhrchen durch die seitlichen Oeffnungen eines Luftbades steckte, und während des Hindurchleitens von trockenem Wasserstoff das Verhalten des Kupferoxyduls durch die Glasthüre des Trockenschrankes beobachtete. Die Reduction begann bei 130° und war nach einer halben Stunde, als das Thermometer auf 135° gestiegen war, beendigt. Das solchermaassen reducirte Kupfer war rein metallisch und zeigte unter dem Hammer vollkommenen Metallglanz. Von der Wägung des Kupfers in der Form des Oxyds wurde deshalb Umgang genommen, weil die Ueberführung in diese Form nur mittelst Salpetersäure vorgenommen werden kann; dann aber ein Verlust unvermeidlich ist, auch wenn man, um einen solchen durch Verspritzen zu vermeiden, nach der äusserst umständlichen Methode, die Holdefleiss angiebt[1]), das salpetersaure Kupferoxyd zersetzt. Es tritt immer ein Verlust an Kupfer ein, weil das sich bildende basisch salpetersaure Kupferoxyd schon bei etwa 250° sublimirt. Ich habe mich von dieser bisher nicht bekannt gewesenen Eigenschaft des basisch salpetersauren Kupferoxyds durch einen besonderen Versuch überzeugt. Reines wasserhaltiges Salz wurde so weit erhitzt, bis es in grünes basisches Salz übergegangen war, in eine kleine Retorte gefüllt, und letztere in einem Trockenschrank so befestigt, dass der Hals der Retorte durch ein Loch im Trockenschrank herausragte. Der kältere Theil des Retortenhalses beschlug sich, nachdem die Temperatur im Luftbade auf 250° gestiegen, mit einem grünen Ueberzug von basischem Kupfersalz. Gegen die Methode der Reduction des Kupferoxyduls zu Metall „kann R. Ulbricht[2]) nicht unterlassen, mich darauf aufmerksam zu machen, dass metallisches Kupfer die Eigenschaft besitzt, Wasserstoff in wägbarer Menge zu absorbiren[3]), weshalb die von mir empfohlene

[1]) Landw. Jahrbücher 1877, Suppl.-Hft.
[2]) Chem. Centralbl. 1878, 75.
[3]) Ber. Berl. chem. Ges. 1878, 306.

Methode einer Modification bedürfe.“ Nach den Versuchen Lietzenmayer's, auf welche sich Ulbricht bezieht, absorbirt 1 Grm. Kupfer im Mittel 0,0005 Grm. Wasserstoff, eine Menge, die an und für sich nicht in Betracht kommen kann, in meinen Versuchen aber um so mehr belanglos ist, als es sich in diesen in der Regel nicht um absolute, sondern um relative Zahlen handelte.

Nach den mit Invertzucker ausgeführten Versuchen ergab sich, dass

50 Ccm. der 1procentigen Invertzuckerlösung = 0,5 Grm. Invertzucker zersetzten:

101,2	Ccm.	Fehling'scher	Lösung	unverdünnt	(Kupferlösung a)
99,5	„	„	„	+ 1 Volum	Wasser
98,2	„	„	„	+ 2 „	„
97,3	„	„	„	+ 3 „	„
97,0	„	„	„	+ 4 „	„

100 Ccm. ½procentiger Invertzuckerlösung = 0,5 Grm. Invertzucker:

100,6	Ccm.	Fehling'scher	Lösung	unverdünnt	
97,1	„	„	„	+ 4 Volum	Wasser.

Mit Kupferlösung b — dargestellt aus metallischem Kupfer — ergaben:

50 Ccm. Zuckerlösung = 101,3 Ccm. Fehling'sche Lösung unverdünnt.
50 „ „ = 97,1 „ „ „ + 4 Vol. Wass.

Blieb die angewendete Menge Fehling'scher Lösung immer dieselbe, nämlich 100 Ccm., und wurden bis zum Eintreten der Endreaction die Zuckermengen variirt, so entsprachen:

						In 1proc. Lösung.
100 Cc.	Fehl.'scher	Lösg.	unverdünnt	49,4	Cc. =	0,494 Grm. Invertzucker.
100 „	„	„	+ 1 Vol. Wass.	50,3	„ =	0,5030 „ „
100 „	„	„	+ 2 „ „	50,9	„ =	0,5090 „ „
100 „	„	„	+ 3 „ „	51,4	„ =	0,5140 „ „
100 „	„	„	+ 4 „ „	51,5	„ =	0,5150 „ „
						In ½ proc. Lösung.
100 „	„	„	unverdünnt	99,4	„ =	0,4970 Gr. Invertzucker.
100 „	„	„	+ 4 Vol. Wass.	102,9	„ =	0,5145 „ „

In Aequivalenten ausgedrückt, reducirte 1 Aequivalent Invertzucker (180) in 1proc. Lösung 10,1 Aequivalent Kupferoxyd bei Anwendung unverdünnter, und 9,7 Aequivalente Kupferoxyd bei Anwendung 4fach verdünnter Fehling'scher Lösung.

Bei der früher angegebenen Säuremenge, Erhitzungsdauer und Concentration geht die Inversion zweifelsohne glatt vor sich; man erhält wenigstens so Zuckerlösungen mit dem Maximum der Reductionswirkung. Bei gleicher Säuremenge und dreifacher Erhitzungszeit ($1^1/_2$ Stunden) entsprach die aus 0,475 Grm. Rohrzucker gebildete Invertzuckermenge nicht 101,2 Ccm., sondern nur 100,5 Ccm. Fehling'scher Lösung (unverdünnt) und bei Anwendung der doppelten Säuremenge (1,44 Grm. Chlorwasserstoff pr. Lit.) und dreifacher Erhitzungsdauer ($1^1/_2$ Stunden) 100,2 Ccm. der genannten Kupferlösung. Sowohl die richtig bereiteten Invertzuckerlösungen, als auch jene, in welchen offenbar ein Theil des Zuckers durch die Säurewirkung zerstört war, waren vollständig farblos. Nicol's Angabe: man habe bei längerer Ausdehnung der Erhitzungsdauer und grösserer Säuremenge keine Verluste durch Caramelisirung zu befürchten, mag wohl in Bezug auf die letztgenannte Zersetzungsweise des Zuckers ihre Berechtigung haben, nicht aber im Hinblick auf die leichte Zerstörbarkeit der im Invertzucker enthaltenen Lävulose durch Säuren (Bildung von Lävulinsäure etc.). Wenn Nicol eine grössere Liberalität in der Wahl der Erhitzungsdauer und Säuremenge zulässt, so erklärt sich dies daraus, dass der Genannte nur mit 10 Ccm. Fehling'scher Lösung operirte, also weniger als 1 Proc. betragende Unterschiede nicht wohl erkennen konnte.

Durch Invertzuckerlösungen erfolgt die Reduction der Fehling'schen Lösung sehr rasch; ein 2 Minuten langes Sieden des Flüssigkeitsgemisches genügt vollkommen, um die Zersetzung zu bewirken; dehnt man die Kochdauer bei Titrirversuchen mit reinen Invertzuckerlösungen auf 5 Minuten aus, so erhält man gleiche Resultate, wie bei 2 Minuten langem Kochen. Die angeführte Thatsache ist von Wichtigkeit für die Bestimmung des Invertzuckers neben Rohrzucker. Gleichgiltig oder doch nur von sehr geringem Einflusse scheint es zu sein, ob man die Zuckerlösung zur kalten oder zur kochenden Kupferflüssigkeit hinzusetzt; es entsprachen im ersten Falle — kalt gemischt — 0,5 Grm. Invertzucker in 1proc. Lösung = 101,4 Ccm. Fehling'sche Lösung unverdünnt, im

anderen Falle — zur heissen Kupferflüssigkeit hinzugesetzt — 0,5 Grm. Invertzucker in 1proc. Lösung = 101,2 Ccm. Fehling'sche Lösung. In den nachfolgenden Versuchen wurde das aus Fehling'scher und der früher erwähnten Löwe'schen Kupferlösung durch Invertzucker ausgeschiedene Kupferoxydul durch Wägung — und zwar als Kupfer — bestimmt. Die Versuchsanordnung zielte dahin ab, den Einfluss überschüssig angewandter Kupferlösung zu zeigen.

0,5 Grm. Invertzucker in 1proc. Lösung der kochenden Kupferflüssigkeit zugesetzt, schieden nach 5 Minuten langem Kochen ab:

Ccm. Fehling'scher Lösung.	Verdünnt mit Vol. Wasser.	Grm. Kupfer gewogen.	Auf 1 Aeq. Invertzucker (180) Aeq. Kupfer (31,72).	Auf 100 Invertzucker = Kupfer.
97,5	4	0,8560	9,71	171,20
195,0	4	0,9170	10,40	183,40
100,0	1	0,8742	9,92	174,84
200,0	1	0,9408	10,68	188,16
102,0	unverdünnt	0,8903	10,10	178,06
150,0	„	0,9317	10,58	186,34
200,0	„	0,9456	10,73	189,12
300,0	„	0,9643	10,95	192,86
400,0	„	0,9710	11,02	194,20
Löwe's Glycerin-Kupferlösung.				
150 (im Kupfergeh. = 333 Fehling)	unverdünnt	1,0800	12,26	216,00
200 (444 „)	„	1,1142	12,64	222,84

Aus den bisher mitgetheilten Versuchszahlen ist zu entnehmen:

1. Das Reductionsverhältniss des Invertzuckers zu alkalischer Kupferlösung wird wesentlich beeinflusst durch die Concentration der Lösungen. Unverdünnte Fehling'sche Lösung wird durch eine geringere Menge von Invertzucker reducirt, als die mit 1, 2, 3 oder 4 Volumen Wasser verdünnte; vierfach verdünnte verbraucht um 4,25 Procent mehr Invertzucker als unverdünnte Fehling'sche Lösung. Zur Hervorbringung der Kupferreaction muss im Filtrate von verdünnter Fehling'scher Lösung ein grösserer

Kupferrest vorhanden sein, als bei unverdünnter; dies wirkt jedoch auf das Resultat in der entgegengesetzten Richtung ein, als hier angeführt wurde. Zur Reduction unverdünnter Fehling'scher Lösung wird von $^1/_2$proc. Invertzuckerlösungen mehr — und zwar um 0,6 Proc. — verbraucht, als von 1proc. Lösungen; bei 4facher Verdünnung der Kupferflüssigkeit verschwindet der Unterschied zwischen $^1/_2$- und 1proc. Invertzuckerlösung. Das Vermischen der Zuckerlösung mit der kalten Kupferlösung giebt gleiche oder doch nur unwesentlich abweichende Resultate, wie das Hinzufügen der Zuckerlösung zur siedend heissen Fehling'schen Lösung.

2. Wirkt Invertzucker auf eine grössere Menge alkalischer Kupferlösung, als er eben noch zu zersetzen vermag, ein, so wird das Reductionsvermögen desselben grösser, und zwar um so mehr, je grösser der Ueberschuss des Kupfers in der Flüssigkeit und je concentrirter letztere Flüssigkeit ist. Lässt man auf die Zuckerlösung noch einmal so viel Kupferlösung, als eben zersetzt werden kann, einwirken, so steigt die Menge des reducirten Kupferoxyds um 0,7 Aeq. und zwar ebenso bei unverdünnter, als bei ein- oder mehrfach verdünnter Kupferlösung. Das Reductionsverhältniss des Invertzuckers zu Kupferoxyd bewegt sich in vorliegenden Versuchen zwischen 1:9,7 und 1:12,6 Aeq., je nach der Menge des einwirkenden Kupferoxyds und der Concentration der Lösung; doch sind diese Zahlen keinesfalls Grenzwerthe, sie lassen sich ebenso durch weiter gesteigerte Verdünnung erniedrigen, als durch weitere Vermehrung des einwirkenden Kupferoxyds erhöhen.

3. Beim Titriren einer Invertzuckerlösung mit Fehling'scher Flüssigkeit werden die zuerst zufliessenden Cubikcentimeter der Zuckerlösung, ob unterbrochen oder continuirlich der kochenden Kupferflüssigkeit zufliessend — weil sie auf einen grösseren Kupferüberfluss treffen — mehr Kupferoxyd reduciren, als die folgenden; die letzten werden die geringste Reductionswirkung äussern. Das Reductionsverhältniss von Zucker zu Kupferoxyd wird kein constantes, sondern ein während der ganzen Operation continuirlich fallendes sein. Die durch Titriren einer alkalischen Kupfer-

lösung mit Invertzucker gefundenen Reductionswerthe sind rein empirische, die mit einem bestimmten stöchiometrischen Verhältnisse durchaus nichts zu thun haben. Sie gelten immer nur für eine ganz bestimmte Concentration der Kupfer- und Zuckerlösung.

4. Die Annahme, 1 Aeq. Invertzucker reducire 10 Aeq. Kupferoxyd, ist unrichtig. Sowohl der Titrirungsmethode, als dem gewichtsanalytischen Verfahren der Invertzuckerbestimmung mittelst Fehling'scher Lösung lag eine unrichtige Voraussetzung zu Grunde: 0,5 Grm. Invertzucker reduciren nicht 100 Ccm. Fehling'scher Lösung, verdünnt mit dem 4fachen Volum Wasser, sondern nur 97 Ccm. derselben; oder zur Zersetzung von 100 Ccm. Fehling'scher Lösung + 4 Vol. Wasser sind nicht, wie bisher angenommen, 0,500 Grm., sondern 0,515 Grm. Invertzucker erforderlich. Die bisher nach Vorschrift Fehling's ausgeführten Titrirungen (1 Vol. alkalischer Kupferlösung + 4 Vol. Wasser; Zuckerlösung $^1/_2$—1proc.) ergaben deshalb um 3 Proc. zu niedrige Resultate (100 angewendet, 97 gefunden). Trotz des nicht unbedeutenden Fehlers, mit dem diese Analysen behaftet sind, sind sie, weil der Fehler ein constanter ist, doch wenigstens relativ richtig und unter einander vergleichbar. Ganz anders sind die auf gewichtsanalytischem Wege ausgeführten Invertzuckerbestimmungen zu beurtheilen: sie sind mit einem nicht constanten Fehler behaftet, also absolut und relativ unrichtig, weil die hier mitgetheilte und bisher unbekannte Wirkung des Kupferüberschusses nicht berücksichtigt wurde. Unter allen Umständen giebt die gewichtsanalytische Methode höhere Zahlen, als die maassanalytische, wenn man nicht, wie es hier in einigen Fällen absichtlich und bewusster Weise geschehen, auf die Zuckerlösungen ein Volum der Kupferflüssigkeit einwirken lässt, das nur um 0,5—1 Proc. grösser ist als jenes, das durch die angewandte Zuckermenge gerade eben zersetzt werden kann. Führt man zwei Invertzuckerbestimmungen auf gewichtsanalytischem Wege aus und wendet man bei der einen eine eben ausreichende Menge Fehling'scher Lösung an, so dass nur noch ein kleiner unzersetzter Kupferrest vorhanden bleibt, bei der anderen die doppelte Menge dieser,

so differiren, wenn man der Rechnung das alte Reductionsverhältniss zu Grunde legt, beide Bestimmungen um 6,5—7,5 Proc. Man findet bei Anwendung der, wie vorgeschrieben, 4fach verdünnten Fehling'schen Lösung statt 100 im ersten 97, im zweiten Falle 104,5; bei halb verdünnter Lösung 99,4 und 106,9; bei unverdünnter Kupferflüssigkeit 101 und 107,5.

Fast gleichzeitig mit meiner vorläufigen Mittheilung über diesen Gegenstand veröffentlichte W. D. Gratama[1]) eine Arbeit: „Zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Glucose". Gratama, welcher unter Glucose den Invertzucker versteht und auch mit Invertzuckerlösungen, bereitet durch Erhitzen von Rohrzucker mit Salzsäure, gearbeitet hat, revidirte die Angaben der Literatur über das Reductionsverhältniss des Zuckers zu Kupferoxyd und kommt zu dem Schlusse, „dass die Annahme, es entsprächen 100 Thle. Traubenzucker (Invertzucker) genau 220,5 Thle. Kupferoxyd, mehr auf der Voraussetzung, dass ein Molekül Zucker fünf Moleküle Kupfervitriol vollständig reducire, als auf experimentellen Daten beruhe." Gratama benutzte die Violette'sche Kupferlösung[2]) und fand auf gewichtsanalytischem Wege, dass 100 Thle. „Glucose" (Invertzucker) 226,8 Thle. Kupferoxyd reducirten, und bemerkt hierzu: „Die Menge Kupferoxyd, welche reducirt wird, wechselt mit der angewandten alkalischen Lösung von Kupferoxyd, wenn diese auch immer genau nach derselben Vorschrift bereitet wird. Denn bei einer anderen Kupferlösung, die auch nach der Vorschrift von Violette angefertigt worden war, fand ich, dass 215 Thln. Kupferoxyd 100 Thle. Glucose entsprechen, als Mittel aus einigen Versuchen. Bei genauen Untersuchungen darf man also bei der Berechnung nicht das von einem anderen Forscher angegebene Reductionsäquivalent anwenden, sondern

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 17, 155.

[2]) Violette (Dosage du sucre Paris, Ganthier-Villars, 1868) löst zu einem Liter: 36,46 Grm. Kupfervitriol, 200 Grm. Seignettesalz, 500 Ccm. Natronlauge von 1,199 oder 600 Ccm. von 1,180. Die Violette'sche Lösung unterscheidet sich nur durch einen grösseren Alkaligehalt von der Fehling'schen. Erstere enthält 80 Grm. Natronlauge, letztere 52 Grm. im Liter.

man muss es von der angewandten Kupferlösung neu bestimmen.“ Man sieht, dass auch Gratama den von mir gefundenen Thatsachen auf der Spur war, doch aber wohl nicht erkannte, woran es liegt, dass man mit verschiedenen Kupferlösungen, die ganz gleich bereitet wurden, verschiedene Resultate erhält. Es liegt nicht an den Kupferlösungen, die gleich bereitet, ja gleich zusammengesetzt sein und die gleichen Eigenschaften haben müssen, sondern an dem grösseren oder geringeren Ueberschuss der verwendeten Kupferlösung, und es nützt nichts, „das Reductionsäquivalent für jede angewandte Kupferlösung neu zu bestimmen.“

R. Ulbricht[1]) veröffentlichte kurz nach dem Erscheinen meiner vorläufigen Mittheilung einige Bemerkungen zu derselben: Er habe mindestens gleichzeitig mit mir über denselben Gegenstand gearbeitet, und auch er sei fast zu gleichen Resultaten gelangt; er habe den Satz: „die Annahme, 1 Aeq. Zucker reducire 10 Aeq. Kupfer, sei unrichtig“ schon vor mir, wenn auch nicht in so entschiedener Weise und zum Theile nur im engeren Kreise, ausgesprochen. Der von Ulbricht aus seinem kurz vorher erschienenen Lehrbuche citirte Satz: „die genaue Bestimmung derselben (der Zuckerarten) halte ich deswegen für unmöglich, weil uns die Momente noch unbekannt sind, welche auf die Resultate influiren“ spricht nicht dafür, dass Ulbricht schon früher dieselben Thatsachen wie ich gefunden habe, denn letztere stellen „die Momente, welche auf die Resultate influiren“ wohl genugsam klar. Weiter citirt Ulbricht die Seiten 258—325 seiner Notizbücher, wo zu finden sei, dass er ein Jahr früher als ich ebenfalls gefunden habe, dass die Menge des durch Zucker ausgeschiedenen Kupferoxyduls um so grösser sei, je grösser der Ueberschuss an Kupferlösung ist, was mit den von mir mitgetheilten Resultaten völlig übereinstimme. Dieser Mittheilung Ulbricht's kann nur der Werth einer Bestätigung für meine Befunde beigemessen werden; als Quelle für etwaige Prioritätsansprüche dürften Ulbricht's Notizbücher wohl kaum anerkannt werden.

---

[1]) Chem. Centralbl. 1878, 75.

Eine weitere und rückhaltslose Bestätigung meiner das Verhalten des Invertzuckers zur Fehling'schen Lösung betreffenden Versuchsergebnisse lieferte C. Scheibler in der Generalversammlung des Vereins für die Rübenzuckerindustrie des deutschen Reiches zu Hannover am 23. Mai 1878[1]). Der genannte Fachmann äussert sich, wie folgt: „Ich habe der Kupfermethode immer meine Aufmerksamkeit geschenkt, theils selbst darüber gearbeitet, theils durch befähigte Schüler des Laboratoriums darüber arbeiten lassen. Die Resultate, die zum Vorschein kamen, waren immer unerquicklich, zum Theile unerklärlich. Nachdem der Aufsatz Soxhlet's erschienen war, fiel es mir wie Schuppen von den Augen. Ich hatte dieselben Resultate in Händen, hatte aber nicht den Muth gehabt, sie in der glatten Form auszusprechen, wie es hier geschehen ist." Auf die Versuche Märker's, welche gleichfalls meine Angaben, betreffend die Wirkung des Kupferüberschusses, für den Traubenzucker bestätigten, komme ich noch bei Besprechung der letztgenannten Zuckerart zurück.

Für die in meiner vorläufigen Mittheilung ausgesprochene Ansicht, es sei die von Girard und Laborde[2]) und von Morin[3]) auf Grund ihrer gewichtsanalytischen Zuckerbestimmungen und Polarisationen behauptete Existenz eines in dem käuflichen Rohzucker enthaltenen reducirenden, aber optisch inactiven Zuckers zu bezweifeln, hat mittlerweile Dr. E. Meissl im hiesigen Laboratorium vollgültige Beweise geliefert. Der Genannte hat hierüber vor Kurzem berichtet[4]) und gezeigt, dass nur die gewichtsanalytische Kupfermethode mit ihren unrichtigen Resultaten „das Gespenst des optisch inactiven Zuckers", wie Scheibler sich bezeichnend ausdrückt, heraufbeschworen und damit keine geringe Verwirrung in der Werthbestimmung des Handelszuckers hervorgerufen hat.

[1]) Zeitschr. des Vereins f. die Rübenzuckerindustrie d. deutschen Reiches 1878, Juniheft.

[2]) Chem. Centralbl. 1877, 821.

[3]) Daselbst.

[4]) Zeitschr. d. Ver. f. Rübenz.-Ind. 1879, Novemberheft.

B. Traubenzucker (Dextrose).

Bei meinen ersten Versuchen, über die ich bereits vorläufige Mittheilung gemacht habe, bediente ich mich eines Traubenzuckers, der nach der Schwarz'schen Methode[1]) nach der Vorschrift, die Neubauer[2]) mittheilte, aus Rohrzucker erzeugt und aus Wasser vier Mal umkrystallisirt war, und zwar wurde beim Umkrystallisiren der Syrup durch eine geringe Menge eingerührter Krystalle zum Erstarren gebracht und die dickbreiig erstarrte Masse sodann zwischen Leinwand scharf gepresst. Der so erhaltene ganz weisse Zucker wurde zuerst 12 Stunden im Vacuum bei 50°, wobei er die Hauptmenge seines Krystallwassers abgab und schliesslich eben so lange bei 107° im Kochsalzbade und Vacuum getrocknet. Das nach dem Zerreiben der Masse erhaltene Pulver war vollkommen weiss, doch zeigte der durch Schmelzen mit 10 Proc. Wasser hieraus erhaltene Syrup eine merklich gelbe Farbe. Der Zeit nach folgten die mit Traubenzucker angestellten Reductionsversuche den mit Invertzucker ausgeführten. Als ich nach der dritten Umkrystallisation eine Probe mit Fehling'scher Lösung auf das Reductionsvermögen maassanalytisch prüfte, fand ich dasselbe um etwa $^1/_2$ Proc. geringer, als das des Invertzuckers. Der allgemein gültigen Angabe Vertrauen schenkend, dass Trauben- und Invertzucker ein gleiches Reductionsvermögen besitzen, hielt ich nach dem vierten Umkrystalliren das von mir dargestellte Präparat nun für vollkommen rein und ein weiteres, immer mit bedeutendem Materialverlust verbundenes Umkrystallisiren für überflüssig; doch zeigte es sich bei später angestellten Versuchen, dass das Vertrauen zu einer bisher nie bestrittenen und allenthalben gläubig hingenommenen Angabe, auch mich auf einen Irrweg führte, von dem ich erst abgelenkt wurde, als ich eine Probe meines Traubenzuckers aus absolutem Alkohol umkrystallisirte und so eine geringe Menge wasserfreien Traubenzuckers gewann. Dieser zeigte

[1]) Dingler's Polyt. Journ. 205, 427.
[2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 15, 192.

ein um 2,6 Proc. höheres Reductionsvermögen — aber auch noch nicht, wie sich später herausstellte, das richtige — als das früher verwendete Präparat, nämlich: 0,5 Grm. wasserfreier Traubenzucker = 102,7 Ccm. Fehling'sche Lösung unverdünnt. Das Verfahren, den Traubenzucker durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol zu reinigen, liefert jedoch so schlechte Ausbeuten, dass es nur bei Anwendung unverhältnissmässig grosser Mengen Alkohol möglich wird, einige Gramme zu erhalten. Als ich eine Portion des wasserhaltigen Traubenzuckers in 5 Liter absolutem Alkohol 1 Stunde kochte, filtrirte und die Lösung im Kolben der Krystallisation überliess, trübte sich beim Erkalten die Lösung, an der Wand setzten sich Syruptröpfchen an, die nach 5—6 Tagen erstarrten und einen dünnen Ueberzug von wasserfreiem Traubenzucker bildeten, der schwer von der Kolbenwand zu lösen war, und etwa 3—4 Grm. trocknen Zucker lieferte. Da ich zu jedem einzelnen Titrirversuch 0,5 Grm. verbrauchte, so musste ich von dieser Reinigungsweise bald absehen. Ueberhaupt gewann ich bald die Ueberzeugung, dass alle Verfahrungsweisen der Umkrystallisation, bei welchen der Zucker sich zuerst als Syrup ausscheidet, der erst nach einiger Zeit erstarrt, zu verwerfen sind; hierher gehören die Fällung der alkoholischen Lösung mit Aether, die Krystallisation aus heiss gesättigten weingeistigen Lösungen etc. Die Reinigung aus wässrigem, nicht heiss gesättigtem Alkohol liefert lange genug wiederholt noch relativ die besten Resultate, ist aber ein sehr zeitraubendes Verfahren. Was das umzukrystallisirende Rohmaterial anbelangt, nämlich den aus Rohzucker nach der Schwarz'schen Methode, speciell nach der Vorschrift Neubauer's erhaltenen wasserfreien Traubenzucker, so ist gewiss, dass man in diesem Präparat keine reine Substanz hat. Neubauer[1]) schreibt vor: In die Mischung von 500—600 Ccm. 80proc. Alkohol mit 30—40 Ccm. rauchender Salzsäure wird gepulverter Rohrzucker so lange eingetragen, bis sich nichts mehr davon auflöst und sich schon Traubenzucker auszuscheiden beginnt. Der in

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 15, 192.

undeutlichen Warzen ausgeschiedene Traubenzucker wird mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet. In meinen Versuchen färbte sich die saure Lösung schon nach einigen Tagen gelb und nach etwa 4 Wochen sogar braun; die Ausscheidung von Traubenzucker begann nach 3 Wochen, und erst nach 5 Wochen war eine, die weitere Aufarbeitung lohnende Menge auskrystallisirt. Der Uebelstand, dass man bei diesem Verfahren zur Sättigung des salzsauren Alkohols mit Rohrzucker allein 10—14 Tage braucht, und dass man wochenlang auf die Auskrystallisirung warten muss, so wie der Missstand, dass aus der gelben bis braunen Lösung ein gefärbtes und keineswegs reines Präparat gewonnen wird, veranlasste mich, die Darstellung des Traubenzuckers nach dem Schwarz'schen Princip auf andere Weise, als nach der Neubauer'schen Vorschrift auszuführen. Um 1 Kilogrm. trocknen wasserfreien Traubenzucker zu erhalten, verfährt man wie folgt: Man bereitet sich zuerst eine geringe Menge wasserfreien Traubenzucker, die dazu bestimmt ist, bei der Darstellung der Hauptmasse die Krystallisation rasch einzuleiten; zu diesem Behufe versetzt man 500 Ccm. 90proc. Alkohol mit 20 Ccm. rauchender Salzsäure, erwärmt das Gemisch im Wasserbade auf 45° und trägt in 4—5 Portionen 160 Grm. gepulverten reinen Rohrzucker ein. In 2 Stunden ist bei fleissigem Rühren der eingetragene Rohrzucker gelöst und in Invertzucker verwandelt. Nach 6—8 Tage langem Stehen zeigen sich die ersten Traubenzuckerkrystalle; sobald dies der Fall ist, schüttelt man öfter im Tage die Lösung kräftig um und erzielt dadurch, dass sich nach weiteren 1—2 Tagen eine ansehnliche Menge feinpulveriger Traubenzucker aus der nunmehr schwach gelb gewordenen Flüssigkeit ausscheidet. Die von der Flüssigkeit durch Absaugen getrennte Krystallmasse (etwa 10 Grm.) dient bei der nun folgenden Darstellung der Hauptmasse als „Krystallisationspunkt". Ist man in dem Besitz von auf andere Weise hergestelltem wasserfreien Traubenzucker (ein durch Trocknen des wasserhaltigen Zuckers erzeugtes Präparat ist hierzu nicht geeignet), oder kann man durch den Handel einen nach dem Schwarz'schen Verfahren erzeugten wasser-

freien Traubenzucker erhalten, so fällt die beschriebene Operation selbstverständlich hinweg, und man kann sofort zur Darstellung der Hauptmasse schreiten. Man erwärmt im Wasserbade in einem grossen Glascylinder, ein Gemisch von 12 Liter 90proc. Alkohol und 480 Ccm. rauchender Salzsäure auf 45° und trägt unter fleissigem Umrühren 4 Kgrm. gepulverten Rohrzucker (Raffinade oder Stampf-Melis) in mehreren Portionen ein; die Temperatur soll während der ganzen Operation nicht viel über 50° steigen. Nach 2 Stunden ist der Rohrzucker gelöst und invertirt, die erhaltene Lösung fast farblos. Nachdem die Flüssigkeit erkaltet ist, trägt man den früher bereiteten oder auf andere Weise erlangten wasserfreien Traubenzucker in die Lösung ein und rührt dieselbe so oft als möglich kräftig durch. Die Ausscheidung des Traubenzuckers in der Form eines weissen feinen Krystallmehls beginnt schon nach einigen Stunden und nach 12 Stunden sind etwa 70—80 Proc. der gewinnbaren Menge auskrystallisirt. Nachdem man der Krystallisation noch weitere 24 Stunden Zeit gelassen hat, saugt man die Krystallmasse ab und wäscht so lange mit 90proc. Alkohol, bis eine Probe des Zuckers in concentrirter Lösung keine Chlorreaction mehr zeigt, verdrängt schliesslich durch absoluten Alkohol und trocknet den Zucker bei gelinder Wärme.[1]) Diese Art der Traubenzuckerdarstellung beruht, wie leicht einzusehen, auf der Ueberführung des Rohrzuckers in Invertzucker, d. i. in der unter Wasseraufnahme erfolgenden Zersetzung desselben in Lävulose und Dextrose; letztere, der in Alkohol schwerer lösliche Theil des Invertzuckers, krystallisirt heraus, weil die Lösung mit Traubenzucker übersättigt ist. Schwarz[2]) hat über den Vorgang bei seiner Methode der Traubenzuckerdarstellung eine andere An-

[1]) Das Absaugen und Auswaschen grösserer Mengen gelingt am besten auf einem grossen Trichter, in welchen man einen kleinen, mit Leinwand überbundenen Trichter so eindreht, dass die vorstehenden Enden an der Ueberbindungsstelle im Trichterstiel die Dichtung bilden. Der grosse Trichter wird auf bekannte Weise mit der Absaugflasche verbunden.

[2]) Dingler's Polyt. Journ. 105, 427.

schauung: „Während in wässriger Lösung und beim Kochen der Rohrzucker durch verdünnte Säuren bekanntlich in links drehenden Invertzucker übergeführt wird, der nur durch längere Zeit und durch das Licht in Traubenzucker sich umwandelt (?), scheint in der alkoholischen Lösung und in der Kälte direct Traubenzucker gebildet zu werden.“ Diese von vorn herein unwahrscheinliche Erklärungsweise für diesen Vorgang liess sich durch die Polarisation der erhaltenen Zuckerlösungen sofort als unrichtig nachweisen. Die Lösung, welche nach Neubauer's Vorschrift durch Eintragen von Rohrzucker in kalten säurehaltigen, 80proc. Alkohol erhalten wurde, zeigte bei Beginn der Traubenzuckerausscheidung im 200 Millimeter-Rohr eine Drehung von 28,2° links; 20 Tage später, als die Hauptmenge auskrystallisirt war, 39° links; die nach meinem Verfahren bereitete Lösung drehte vor der Krystallisation 17,2° links, nach 12 Stunden, nachdem die Hauptmenge auskrystallisirt war, 29,7° links. Die starke Linkspolarisation der sowohl in der Kälte als bei 45° bereiteten Lösungen und die bedeutende Zunahme der Linksdrehung in der Lösung, nachdem der Traubenzucker auskrystallisirt war, zeigen, dass die von mir oben gegebene Erklärung des Vorgangs bei der Darstellung des Traubenzuckers aus Rohrzucker die richtige ist.

Der auf die von mir beschriebene Weise durch Inversion von Rohrzucker gewonnene Traubenzucker ist noch nicht völlig rein. Er muss erst umkrystallisirt werden. Um wieder wasserfreien Traubenzucker zu erhalten, gab es bisher nur ein Mittel: die Umkrystallisation aus absolutem Alkohol. Wie schon erwähnt, taugt diese Methode nichts, wenn man mehr als einige Gramm Ausbeute erhalten will. Ich habe mich daher nach einem anderen Mittel umgesehen und in dem Methylalkohol ein vortreffliches Lösungsmittel für Traubenzucker gefunden, mittelst welchen sich rasch reiner und ausgezeichnet krystallisirter Traubenzucker erhalten lässt. Reinster Methylalkohol des Handels (wie ihn zur Zeit Tromsdorff in Erfurt pro Kilo mit 4 Mark, Schorm u. Co. in Wien mit 1 fl. 80 kr. liefert) wird noch gereinigt, indem man ihn mit etwa 20 Proc. Wasser mischt und im Wasser-

bade abdestillirt. Man benutzt nur die zuerst übergehenden $^4/_5$ des der Destillation unterworfenen Methylalkohols. Das so erhaltene Destillat zeigt in der Regel ein specifisches Gewicht von 0,810 bei 20°, und eignet sich dasselbe, um wasserfreien Traubenzucker durch gestörte Krystallisation rasch umzukrystallisiren. Man kocht den auf früher beschriebene Weise erhaltenen pulverigen Traubenzucker etwa 5—10 Minuten lang mit Methylalkohol von oben angegebenem specifischen Gewicht, filtrirt und kühlt die Lösung rasch ab; die Lösung trübt sich beim Erkalten durch Bildung von Krystallnadeln sofort, ohne dass sich Traubenzucker als Syrup abscheidet. Schüttelt man die Lösung von Zeit zu Zeit, so nimmt die Krystallbildung rasch zu und nach 24 Stunden ist die Hauptmenge auskrystallisirt. Um bei langsamerer Krystallabscheidung schön krystallisirte Krusten zu bekommen, kocht man Methylalkohol, den man durch Wasserzusatz (etwa $^1/_{20}$ Volum) auf das specifische Gewicht 0,825 (bei 20°) gebracht hat, mit überschüssig angewandtem Traubenzucker etwa 10—15 Minuten, filtrirt und lässt entweder im Becherglase oder besser in einem Kolben an einem ruhigen Orte stehen. Nach 14 Tagen oder besser nach 5 bis 6 Wochen hat sich dann eine dicke harte, wie Candiszucker durchsichtige Kruste von vollkommen reinem wasserfreiem Traubenzucker ausgeschieden. Die ganze Kruste besteht durchwegs aus mit freiem Auge sichtbaren, dicktafelförmigen Krystallen mit lebhaft spiegelnden Flächen. Lässt man im Becherglase die Auskrystallisation vor sich gehen, so bildet sich am Boden eine dicke Tafel von glänzenden Traubenzuckerkrystallen; giesst man nach 8 Tagen die Lösung ab und in dasselbe Becherglas eine auf gleiche Weise bereitete und erkaltete Methylalkohol-Traubenzuckerlösung, und wiederholt man diese Erneuerung noch mehrere Male, so kann man dicke Stücke von festem wasserfreien Traubenzucker erhalten, die durchaus das Ansehen von schönster Rohrzuckerraffinade haben. Die unfiltrirten Lösungen des noch nicht umkrystallisirten Zuckers zeigten immer starke Opalescenz bis milchige Trübung, ein Beweis, dass der Traubenzucker noch nicht rein war; für die reinigende Wirkung

der Umkrystallisation aus Methylalkohol spricht weiter die Thatsache, dass die methylalkoholischen Mutterlaugen nach dem Abdestilliren des Methylalkohols stark gelb gefärbte Syrupe ergeben. Kocht man krystallwasserhaltigen Traubenzucker in Methylalkohol, so krystallisirt aus der Lösung ebenfalls nur wasserfreier Traubenzucker aus. Käuflicher unreiner Traubenzucker des Handels löst sich fast in jedem Verhältniss in kochendem Methylalkohol; mir wollte es jedoch nicht gelingen, solche Lösungen zur Krystallisation zu bringen. Reiner krystallwasserhaltiger Zucker mit Wasser geschmolzen löst sich gleichfalls in jedem Verhältniss in Methylalkohol, während das trockne Hydrat doch nur in verhältnissmässig geringer Menge aufgenommen wird. Als ich von einer methylalkoholischen Mutterlauge etwa $^2/_3$ des Methylalkohols abdestillirte und den dünnsyrupösen Rückstand, in einem kleinen Kolben lose verschlossen, bei Seite stellte, fand ich nach 2 Monaten am Boden des Kolbens unter der Flüssigkeit eine etwa $1^1/_2$ Centimeter dicke Ausscheidung von ausgezeichnet ausgebildeten, flach säulenförmigen Traubenzuckerkrystallen; diese bis zu 8 Mm. langen Säulchen standen zu Büscheln vereinigt und erwiesen sich als wasserfreier Traubenzucker. Einige dieser Krystalle übergab ich zur krystallographischen Bestimmung dem Custos am k. k. Hofmineralien-Kabinete, Hrn. Dr. Aristides Brezina, welcher über die Resultate seiner Untersuchungen in einer krystallographischen Zeitschrift ausführlich berichten wird, mir aber schon jetzt folgende Mittheilung zu machen die Güte hatte:

Die mir übergebenen Krystalle des wasserfreien Traubenzuckers sind durchweg verzwillingt. Ein Exemplar mit völlig getrennten Individuen stellt die nebenstehende Figur dar, wobei die Flächen $ldmn$ und die analogen des Gegenindividuums $\lambda\delta\mu\nu$ eben und glatt, p und π jedoch längs einer Diagonale gekrümmt sind, welche durch das Eck mit dn, beziehungsw. $\delta\nu$ hindurchgeht.

Diese Flächenbeschaffenheit wiederholt sich an allen Krystallen und wurde auch von Becke (Tzschermak, mineral. Mitth. 1879, S. 184) an aus Honig gewonnenen Krystallen beobachtet.

Die Partien des gezeichneten Zwillings, welche gegen die Mitte zu gelegen sind, wo beide Individuen aneinandergrenzen, zeigen eine schwache Tendenz, die einspringenden Winkel bei m (vorn) und μ (rückwärts) durch sogenannte Ueberwallung anzufüllen; bei anderen Krystallen ist dieser Ueberwallungsprocess weiter vorgeschritten, so dass statt der vier Flächen $m\nu\mu n$ nur zwei gekrümmte Flächen (m, ν) vorn und (μ, n) rückwärts zu sehen sind.

Die Dimensionen der Krystalle sind Höhe 2—4 Mm., Breite 1—1,3 Mm. und Dicke 0,2—0,3 Mm.

Die Messungen jener Winkel, welche nicht von P ausgehen, gaben eine Genauigkeit von durchschnittlich $^1/_2$ Grad.

Becke bezog seine Krystalle auf ein monoklines Axenkreuz:

$$a:b:c = 1{,}733:1:1{,}887;\ \beta = 94^0\,42.$$

(Bei Becke sind durch ein offenbares Versehen die Werthe 0,577 und 0,627 angegeben.)

Meine Messungen liessen sich, wofern nicht Abweichungen bis zu $1^1/_2$ Grad angenommen werden wollten, nur auf ein triklines Axensystem beziehen, und zwar:

$$a:b:c = 1{,}734:1:1{,}922;$$
$$\alpha = 91^0\,32;\ \beta = 98^0\,10;\ \gamma = 90^0\,3;$$
$$A = 88^0\,25;\ B = 81^0\,48;\ C = 89^0\,43;$$

während der ebenfalls nahestehende Isodulcit (Rhamnodulcit) nach Vrba (Sitzungsber. Wiener Ak. 80. 1879) die monoklinen Elemente $a:b:c = 1{,}676:1:1{,}999$; $\beta = 95^0\,19'$ ergiebt.

In der folgenden Tabelle sind für die Flächen

$P\,(001)$ $l\,(101)$ $d\,(10\bar{1})$ $m\,(110)$ $n\,(\bar{1}10)$

unter Annahme des Zwillingsgesetzes {[010]} (Zwillingsaxe die Zonenaxe lPd) die Winkel berechnet, denen die von mir gemessenen, sowie die Werthe Becke's am Traubenzucker und jene Vrba's am Isodulcit beigesetzt erscheinen:

	Traubenzucker.			Isodulcit.
	Brezina berechnet.	Brezina beobachtet.	Becke berechnet.	Vrba berechnet.
Pl	43°26	41°59	44°52	—
Pd	52 30	52 7	50 21	53° 8
dl	—	95 56	95 13	—
mn	—	60 26	60 1	61 51
Pm	84 33	83 27	—	—
Pn	92 47	94 22	—	—
lm	65 42	66 9	67 38	—
ln	—	112 12	112 22	—
dm	—	109 42	110 57	—
dn	—	68 32	69 3	—
lμ	114 18	115 19	—	—
lν	67 48	69 15	—	—
dμ	70 18	70 29	—	—
dν	111 28	111 31	—	—

Um aus wasserfreiem Traubenzucker krystallwasserhaltigen zu erzeugen, schmilzt man denselben auf dem Wasserbade mit 12 Proc. Wasser, überlässt der Krystallisation und trocknet über Schwefelsäure. Löst man wasserfreien Traubenzucker in kaltem Wasser und bringt die concentrirte Lösung in dünner Schicht unter den Exsiccator, so trocknet die Lösung zu einer Kruste ein, die nur aus wasserfreiem Traubenzucker besteht; kocht man aber einmal auf, so erhält man wasserhaltigen Traubenzucker.[1])

[1]) Nach F. Anthon soll eine Traubenzuckerverbindung mit Wasser existiren, die nur die Hälfte des im gewöhnlichen Hydrat enthaltenen Wassers enthält. Dieser halb gewässerte Traubenzucker soll nach der Patentbeschreibung durch Schmelzen des gewöhnlichen Stärkezuckers bei 75° und Wiedererstarrenlassen des geschmolzenen Zuckers gewonnen werden. Mit diesem sogenannten hart krystallisirten Traubenzucker Anthon's scheint es eine eigenthümliche Bewandtniss zu haben; Stohmann (Muspratt, 6. Bd., 2077) hält dieses angebliche besondere Hydrat für ein Gemenge von wasserfreiem und gewöhnlichem Traubenzucker; Mohr (Lehrb. der Titrirmethode 1874, S. 483) führt bei der Besprechung der Traubenzuckerbestimmung mit Bezug auf den Anthon'schen Zucker an: „die Grundlage zu den folgenden Bestimmungsmethoden bildet der reine, feste, trockne Stärkezucker,

Zu den im Folgenden mitgetheilten Versuchen dienten zwei Präparate von verschiedener Darstellung. Das eine

dessen gesättigte Lösung ein specifisches Gewicht von 1,206 hat. Bis jetzt kennt man keine andere sichere Bezugsquelle dieses Körpers als Titerstoff, als die nach Anthon's Patente arbeitenden Fabriken. Ich verdanke ihm ebenfalls eine genügende Menge der reinen Substanz, um die Methode genau studiren zu können." Eine weitere Mittheilung über Anthon's halb gewässerten Traubenzucker findet sich in einer Arbeit Mategczek's (Kohlrausch, Organ für Rübenzuckerindustrie) über die optische Bestimmung verschiedener Zuckerarten. Der Genannte nahm, um die Angaben Hoppe-Seyler's über das Drehungsvermögen des Harnzuckers für den gewöhnlichen, aus Stärke erzeugten Traubenzucker zu bestätigen, mehrere Bestimmungen mit verschiedenen Traubenzuckerverbindungen vor", welche von Herrn Anthon in Prag dargestellt und ihm (M.) mit grösster Bereitwilligkeit zur Disposition gestellt wurden. Diese Verbindungen waren:

1) $2\,C_6H_{12}O_6\{H_2O$, 2) $2\,C_6H_{12}O_6\{{H_2O \atop H_2O}$ und 3) $2\,C_6H_{12}O_6\{{NaCl \atop H_2O}$.

Da erstere aus alkoholischer Lösung auskrystallisirte Verbindung an der Luft Wasser anzog und sich nach kurzer Zeit in die Verbindung No. 2 verwandelte, so wurden daher die Versuche nur mit No. 2 und 3 vorgenommen." Nach diesen Angaben wird der mysteriöse halb gewässerte Zucker also wieder ganz anders erzeugt, nämlich aus Weingeist auskrystallisirt und als eine sehr unbeständige Verbindung bezeichnet, die nach kurzer Zeit in gewöhnliches Hydrat übergeht. Von den Anthon'schen Präparaten, die Mategczek zur Bestimmung des Drehungsvermögens verwendete, sagt derselbe: der gepulverte Traubenzucker war fast rein weiss. Die 4,7 proc. Lösung desselben „zeigte aber dennoch eine gelbe Färbung und schwache Trübung." Die Kochsalzverbindung bildete „weingelbe Krusten, die beim Zerkleinern ein schneeweisses Pulver lieferten." Das mittelst dieser Präparate für Traubenzucker zu 53,39 gefundene Drehungsvermögen stimmte mit dem von Hoppe-Seyler ermittelten — 53,45 — nichts desto weniger überein. Ich erwähne diese Thatsachen nur deshalb, um für die Beurtheilung des Reinheitsgrades der bisher vielfach benützten „Titerstoffe" einen Beitrag zu liefern. Ausführlicher mit Anthon's hart krystallsirtem, halb gewässertem Traubenzucker befasst sich L. von Wagner in seinem Lehrbuche der Stärkefabrikation (Braunschweig 1875, 548). Derselbe nennt den in Rede stehenden Traubenzucker den anerkannt ausgezeichnetsten; er enthält 95,3 Proc. wasserfreien Traubenzucker und 4,7 Proc. Wasser. Von den Fabriken, „die nach Anthon's Patent seit vielen Jahren mit dem besten Erfolge als Beweis der Vorzüglichkeit der Anthon'schen Erfindung arbeiten," führt L. v. Wagner

war ein Mal aus verdünnterem Methylalkohol umkrystallisirt und in der Form einer dicken, schön krystallisirten Kruste erhalten (etwa 400 Grm.). Ein Theil von diesem Präparat wurde später noch zwei Mal, und zwar aus stärkerem Methylalkohol, bei gestörter Krystallbildung umkrystallisirt, und stellte ein körniges krystallinisches Pulver dar: Präparat No. 2. Beide Präparate gaben, mit wenig Wasser in der Hitze gelöst, auch in etwa 3 Cm. dicker Schicht vollständig farblose und klare Syrupe. Die bei 100° getrockneten Substanzen zeigten folgende Zusammensetzung:

	Berechnet.	No. I.	No. II.
C	40,00	39,91	39,96
H	6,67	6,72	6,74
O	53,33	53,37	53,30
	100,00	100,00	100,00

Die specifische Drehung der beiden Traubenzuckerpräparate wurde an ungefähr 18proc. Lösungen mittelst eines Wild'schen Polaristrobometers von Schmidt und Hänsch in Berlin und eines Jellet-Cornu Halbschattenapparates mit Quarz-Keil-Compensation, von derselben Firma, ermittelt. Die Ablesungen am Wild'schen Apparate wurden an zwei Quadranten unter Anwendung von Natriumlicht ausgeführt. Das 200 und 220 Mm.-Rohr war durch Kammerer und Starke in Wien nachgemessen und für richtig befunden worden.

Präparat No. I.

p = 5,0069
p + q = 26,8905
d bei 17,5° = 1,0756
P = 18,6196

	Wild'scher Apparat. 200 Mm.	220 Mm.-Rohr.	Jellet Cornu. 200 Mm.
D Mittel von 20 Ablesungen	21,15	23,27	60,83 = 21,09°

in erster Linie die Fabrik von J. Kluge u. Co. in Prag an. — Vielfache Erkundigungen und Umfragen, welche die hiesige Versuchsstation einleitete, um eine Probe des mysteriösen Anthon'schen Traubenzuckers zu erhalten, ergaben ein negatives Resultat; erst eine Anfrage an die obige, von L. v. Wagner angeführte Fabrik erhellte das zweifelhafte Dunkel, welches die Existenz dieses oft citirten, aber wenig

Hieraus berechnet sich — die Dichte des Wassers bei 4° = 1 gesetzt — nach der Formel $[\alpha]\,D = \frac{D\,(p+q)\,(1{,}00125)}{p.d.l}$

$$[\alpha]\,D = \left.\begin{matrix}52{,}87\\52{,}88\\52{,}72\end{matrix}\right\} \text{Mittel } 52{,}82.$$

Präparat No. II.

p	= 9,501
p + q	= 51,104
d bei 17,5°	= 1,076
P	= 18,591

	Wild.		Jellet Cornu.
	200 Mm.	220 Mm.	200 Mm.
D Mittel von 20 Ablesungen	21,14	23,25	60,80 = 21,08°

$$[\alpha]\,D = \left.\begin{matrix}52{,}90\\52{,}89\\52{,}75\end{matrix}\right\} \text{Mittel } 52{,}85.$$

Tollens fand das specifische Drehungsvermögen des wasserfreien Traubenzuckers in einer 18,6211 Gewichtsprocente enthaltenden, also gleich concentrirten Lösung zu $[\alpha]\,D = 53{,}40°$, demnach um 0,58° höher. Diese geringe, die Fehlerquellen doch aber nicht unerheblich überschreitende Differenz veranlasste mich, Herrn Professor Tollens in Göttingen zu bitten, die Bestimmung der specifischen Drehung vom Präparat I gleichfalls vorzunehmen. Nach gütiger brieflicher Mittheilung fand Professor Tollens für den aus Methylalkohol einmal umkrystallisirten Traubenzucker $[\alpha]D = 52{,}87°$, also fast genau dieselbe Grösse, wie oben angegeben. Auf Wunsch des Genannten krystallisirte ich Präparat I, wie schon angegeben, noch zweimal aus Methylalkohol um, um etwaige noch anhaftende Lävulose zu entfernen. Doch zeigte auch dieses Präparat — No. II — die gleiche specifische Drehung; nämlich $[\alpha]D = 52{,}85°$ (für 18,5proc. Lösungen) wie No. I (52,82°). Bezüglich der Darstellung der Traubenzuckerpräparate, die Tollens für die Bestimmung

---

gesehenen Traubenzuckers umgab; die genannte Fabrik erklärte rundweg: „Anthon's gerühmter reiner Krümelzucker ist nirgends und niemals fabriksmässig und nur vielleicht in kleinen Mengen in seinem Laboratorium erzeugt worden."

der specifischen Drehung benutzte, wäre zu bemerken, dass derselbe angiebt[1]), „die Reinigung wurde als vollendet angesehen, wenn die mit $^1/_{10}$ Wasser im Wasserbade erhaltene Lösung in 3—4 Cm. dicker Schicht die Farbe eines sehr hellen Weissweines zeigte“; vielleicht hat auch Tollens die Reinigung nicht weit genug getrieben, wofür die hellgelbe Farbe seiner geschmolzenen Zuckerpräparate sprechen würde. Die von mir dargestellten Präparate waren geschmolzen auch in dickerer Schicht völlig farblos.

In meiner vorläufigen Mittheilung habe ich auch auf maassanalytischem Wege angestellte Reductionsversuche mitgetheilt, die mit einem Traubenzucker angestellt wurden, den ich der Güte des Herrn Professor Tollens verdankte. Diese ergaben dieselben Reductionswerthe, wie die mit meinem noch nicht ganz reinen Zucker durchgeführten Versuche. Ich lege den mit Tollen'schem Zucker angestellten Versuchen keinen Werth bei, weil ich, im Besitze nur einiger Gramme dieser Substanz, für die genannten Versuche nur so viel erübrigt hatte, dass ich zwei Einzelnversuche mit unverdünnter und verdünnter Fehling'scher Lösung anstellen konnte; eine so geringe Anzahl von Versuchen erscheint mir aber nicht maassgebend genug, um ein Urtheil über die Reinheit des genannten Präparates abgeben zu können. Die nunmehr mit dem aus Methylalkohol umkrystallisirten Traubenzucker auf maassanalytischem Wege angestellten Reductionsversuche ergaben folgende Werthe:

50 Ccm. 1proc. Traubenzuckerlösung = 0,5 Grm. wasserfreier Traubenzucker — Präparat I — zersetzten:

105,2 Ccm. Fehling'sche Lösung unverdünnt (Kupferlösung a)
103,7 „ „ „ + 1 Volum Wasser.
102,4 „ „ „ + 2 „ „
101,5 „ „ „ + 3 „ „
101,1 „ „ „ + 1 „ „

100 Ccm. $^1/_2$proc. Traubenzuckerlösung = 0,5 Grm. wasserfreier Traubenzucker:

104,5 Ccm. Fehling'sche Lösung unverdünnt.
101,0 „ „ „ + 4 Volum Wasser.

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1876.

In Versuchen, die drei Monate später mit Präp. II und Kupferlösung b ausgeführt wurden, entsprachen:

0,5 Grm. Traubenzucker in 1proc. Lösung 105,3 Ccm. Fehling'sche Lösung unverdünnt.

0,5 „ „ „ „ „ 101,2 Ccm. Fehling'sche Lösung + 4 Vol. Wasser.

Bei Wiederholung der Versuche in umgekehrter Richtung, in der Weise, dass die Menge der Kupferlösung immer gleich blieb, die Menge der Zuckerlösung aber variirte, ergaben sich mit Präparat II folgende Zahlen:

		Wasserfreier Traubenzucker.
100 Ccm. Fehling'sche Lösung	unverdünnt	47,5 = 0,4750 Grm.
100 „ „ „	+ 1 Vol. Wasser	48,25 = 0,4825 „
100 „ „ „	+ 2 „ „	48,80 = 0,4880 „
100 „ „ „	+ 3 „ „	49,20 = 0,4920 „
100 „ „ „	+ 4 „ „	49,40 = 0,4940 „
100 „ „ „	unverdünnt	95,70 = 0,4785 „
100 „ „ „	+ 4 Vol. Wasser	98,90 = 0,4945 „

In Aequivalenten ausgedrückt reducirten 1 Aeq. wasserfreier Traubenzucker (180) in 1proc. Lösung:

10,52 Aeq. Kupferoxyd (Cu = 31,72) bei Anwendung unverdünnter Fehling'scher Lösung.

10,11 „ „ „ bei Anwendg. 4fach verdünnter Fehling'scher Lösung.

Die Erhitzungszeit dauerte, wie bei den Invertzuckerlösungen, 2 Minuten, und erwies sich diese Kochdauer durch besonders angestellte Versuche als ausreichend, um die Zersetzung vollständig zu bewirken. Lässt man Kupferlösungen im Ueberschuss auf Traubenzucker einwirken, so sind — nur mit Aenderung der absoluten Werthe — die Versuchsergebnisse dieselben wie bei Invertzucker. Die in der vorläufigen Mittheilung veröffentlichten Versuche sind mit dem früher dargestellten Traubenzucker angestellt, der so lange durch Umkrystallisation aus Wasser gereinigt war, bis seine Reductionskraft der des Invertzuckers gleichkam; es konnten mithin die Reductionszahlen für überschüssige Kupferlösung nicht wesentlich anders ausfallen, als die für Invertzucker erhaltenen. Nach den damals angestellten und mitgetheilten

Versuchen stieg das Reductionsverhältniss entsprechend der Concentration und der Menge des anwesenden Kupferüberschusses von 1:9,7 bis 1:12,57. Es ist klar, dass nach dem später auf maassanalytischem Wege ermittelten höheren Reductionswerthe des Traubenzuckers diese Zahlen erhöht werden müssen; nichts desto weniger sind sie relativ richtig und beweisen auch jetzt noch, was sie beweisen sollten: dass mit Zunahme der Concentration und des Kupferüberschusses die Menge des durch 1 Gewichtstheil Traubenzucker ausgeschiedenen Kupferoxyduls steigt, wodurch das Reductionsverhältniss ein weiteres wird. Die Wiederholung der Versuche mit dem nun reinen Präparat nach derselben Versuchsanordnung, wie früher, auszuführen habe ich unterlassen, wohl aber die früher gefundenen Thatsachen nach einer anderen Versuchsanordnung durch gewichtsanalytisch ausgeführte Reductionsbestimmungen bestätigt, wie weiter unten gezeigt werden soll. Es wurde sohin festgestellt:

1) Der Traubenzucker hat im Gegensatze zu allen bisherigen Angaben ein grösseres Reductionsvermögen für alkalische Kupferlösungen, als der Invertzucker. Das Reductionsvermögen des Traubenzuckers zu dem des Invertzuckers verhält sich wie 100:96; die Richtigkeit der Annahme vorausgesetzt, dass 1 Aeq. Rohrzucker unter Aufnahme eines Aeq. Wasser in 1 Aeq. Lävulose und 1 Aeq. Dextrose zerfalle.

2) Das auf maassanalytischem Wege ermittelte Reductionsvermögen des Traubenzuckers kommt dem bisher angenommenen — bis auf 1 Proc. — sehr nahe, wenn die Fehling'sche Lösung mit 4 Volum Wasser verdünnt angewendet wird; 0,5 Grm. wasserfreier Traubenzucker in $^1/_2$- bis 1proc. Lösung reduciren 101 Ccm. Fehling'scher Lösung, der das 4fache Volum Wasser zugesetzt wurde, d. h. 1 Aeq. Zucker reducirt unter diesen — und zwar nur allein unter diesen — Verhältnissen 10,1 Aeq. Kupferoxyd.

3) Im Uebrigen gilt von dem Verhalten des Traubenzuckers zu Fehling'scher Lösung alles das, was für den Invertzucker angeführt wurde. Der Einfluss der Concentration der Kupfer- und Zuckerlösung macht sich in dem-

selben Verhältnisse geltend, wie beim Invertzucker, ebenso der Einfluss des Kupferüberschusses. Trotzdem das oben gefundene Reductionsverhältniss des Traubenzuckers zu 4fach verdünnter Fehling'scher Lösung dem Aequivalentverhältniss von 1:10 sehr nahe kommt, kann auch hier von einem Verlauf des Processes nach einem bestimmten stöchiometrischen Verhältniss nicht die Rede sein, weil auch hier die zuerst zur heissen Kupferflüssigkeit zufliessenden oder in die Reaction eintretenden Theile der Zuckerlösung nach einem anderen Verhältniss reducirend wirken, als die später zur Einwirkung gelangenden, sonach während der ganzen Operation das Reductionsverhältniss sich ändert, und weil auch hier die Concentrationsunterschiede in den Flüssigkeiten viel zu grosse Veränderungen im Reductionsvermögen verursachen.

4) Die gewichtsanalytische Bestimmung des Traubenzuckers mittelst alkalischer Kupferlösung giebt, gleich wie beim Invertzucker, höhere Resultate als die maassanalytische, weil bei Anwesenheit eines Kupferüberschusses das Reductionsverhältniss von Zucker zu Kupfer ein weiteres wird.

Die Zunahme des Reductionsvermögens bei Anwendung überschüssiger Kupferlösung veranlasste mich, mit Bezug auf die gewichtsanalytische Bestimmung des Trauben- und Invertzuckers, in meiner vorläufigen Mittheilung zu dem Ausspruch: „da man nun bei Bestimmung unbekannter Zuckermengen die Grösse des nothwendiger Weise zuzusetzenden Ueberschusses nicht reguliren kann, so leuchtet ein, dass eine gewichtsanalytische Zuckerbestimmung mittelst alkalischer Kupferlösung ganz unmöglich ist.“ Märker, welcher meine Angaben, betreffend das verschiedene Reductionsvermögen des Traubenzuckers gegen mehr oder minder überschüssig einwirkende Kupferlösung als vollkommen richtig bestätigte, liess die angezogene allgemeine Schlussfolgerung nicht gelten und versuchte vielmehr die gewichtsanalytische Methode in einer neuen Form wieder einzuführen, indem er für die Berechnung anstatt des einen Aequivalentverhältnisses 1:10 eine ganze Reihe von solchen Verhältnisszahlen aufstellte. Märker erhitzt verschiedene, doch weniger als

120 Mgrm. betragende Zuckermengen mit 25 Ccm. Fehling'scher Lösung + 75 Ccm. Wasser — so dass das Gesammtvolum der Flüssigkeit immer 100 Ccm. beträgt — eine halbe Stunde lang im Wasserbade, und wägt das ausgeschiedene und auf einem Papierfilter gesammelte Kupferoxydul als metallisches Kupfer. Die für die Menge 111,1—100,0 und 66,7 Mgrm. Traubenzucker auf diese Weise erhaltenen Quantitäten Kupfer dienten zur Berechnung von Constanten beziehungsweise einer Tabelle, welche die den verschiedenen Zuckermengen entsprechenden Mengen Kupfer angab. Märker erklärt die nun solcher Art modificirte gewichtsanalytische Methode der Zuckerbestimmung für eine Methode von grosser Genauigkeit. Ich habe nach der von Genanntem vorgeschriebenen Weise gleichfalls einige Zuckerbestimmungen ausgeführt und folgende Zahlen erhalten (die Kupfermengen sind die gewogenen Mengen exclusive Filterasche, inclusive der vom Papier zurückgehaltenen Mengen):

Traubenzucker. Mgrm.	Kupfer. Mgrm.	Auf 100 Traubenzucker kommen Kupfer:	Reductionsverhältniss.	Das gewogene Kupfer nach der Märker'schen Tabelle auf Zucker gerechnet giebt anstatt 100:	Nach Märker entsprechen:
100	184,0	184,0	1 : 10,50	101,87	100 Mgrm. Zucker = 182,0
90	172,4	190,7	1 : 10,82	102,19	90 „ „ = 167,9
80	154,7	193,4	1 : 10,97	101,44	80 „ „ = 152,5
70	138,0	197,1	1 : 11,19	101,62	70 „ „ = 135,8
60	119,7	199,5	1 : 11,32	101,63	60 „ „ = 117,8
50	100,2	200,4	1 : 11,35	101,93	50 „ „ = 196,6

Diese Zahlen zeigen zunächst das Wachsen des Reductionsvermögens mit dem Zunehmen des Kupferüberschusses in der Flüssigkeit. Ein Vergleich der von mir und der von Märker für gleiche Zuckerquantitäten erhaltenen Kupfermengen ergiebt weiter, dass in meinen Versuchen durchwegs etwas höhere Reductionswerthe gefunden wurden. Die nach

der Märker'schen Tabelle als gefunden berechnete Zuckermenge war um 1,44—2,19 Proc. höher als die angewandte.

Es muss zugestanden werden, dass die Umgestaltung der gewichtsanalytischen Zuckerbestimmungsmethode, wie sie von Märker auf Grund der von mir gefundenen Thatsachen vorgenommen wurde, ein ganz richtiges Princip zur Voraussetzung hat. In der Form und Ausbildung aber, wie sie Märker der Methode gegeben, kann dieselbe mit der richtig ausgeführten Titrirmethode, was Zuverlässigkeit, allgemeine Anwendbarkeit und Genauigkeit anbelangt, nicht concurriren, und zwar aus folgenden Gründen:

1) Die von Märker mitgetheilten Reductionswerthe sind nicht genügend genau festgestellt; es wurden zur Abfassung der Reductionstabelle nur drei Punkte einer Curve bestimmt.

2) Ein 20 Minuten langes Erhitzen der Flüssigkeit ist nicht nur überflüssig, sondern sehr häufig auch schädlich, und zwar dann, wenn es sich um die Bestimmung von Traubenzucker neben Substanzen handelt, welche die Fehling'sche Lösung erst nach längerer Einwirkung reduciren (Rohrzucker und Dextrin).

3) Bei der Filtration durch Papier werden von letzterem nach der eigenen Angabe Märker's zwischen 0,4 und 1,4 Mgrm. schwankende Mengen Kupfer zurückgehalten. Dies beeinflusst das Resultat um 0,8 Proc., während beim Titriren der Fehler nur 0,2 Proc. beträgt.

Alle diese Einwürfe fallen hinweg in Betreff der Art und Weise, wie F. Allihn die gewichtsanalytische Zuckerbestimmung zur Ausführung bringt.[1]) Allihn hat nicht 3 Punkte der Curve, sondern deren 11 bestimmt; der Genannte erhitzt nicht 20 Minuten lang, sondern setzt die Zuckerlösung zur kochenden Kupferflüssigkeit und kocht einmal auf; schliesslich filtrirt Allihn nicht durch Papier, sondern durch Asbestfilter.

---

[1]) Vorl. Mittheil. aus dem landw.-physiol. Institut der Universität Leipzig, in Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie Band III, No. 15, S. 230.

Ueberdies gestattet die Allihn'sche Ausführungsart die Anwendung grösserer Substanzmengen zur Analyse, als 50 bis 100 Mgrm., da derselbe die ganz überflüssige starke Verdünnung der Kupferlösung vermeidet. Wie leicht einzusehen, ist die Märker'sche und auch die Allihn'sche Tabelle für die Bestimmung von Invertzucker nicht zu verwenden, da der letztere, wie ich nachgewiesen habe, ein anderes Reductionsvermögen hat, als der Traubenzucker. Eine derartige Reductionstabelle für die Bestimmung des Invertzuckers hat vor Kurzem Dr. Meissl im hiesigen Laboratorium ausgearbeitet und veröffentlicht.[1])

C. Milchzucker.

Wiewohl der Milchzucker vor allen anderen Zuckerarten mit seinem Reductionsvermögen für alkalische Kupferlösungen am wenigsten durch die Concentration der Lösungen und die Grösse des Kupferüberschusses beeinflusst wird, so war doch dessen Reductionsverhältniss zu Kupferoxyd bisher nicht sichergestellt. Rigaud, Staedeler und Krause[2]), sowie Schiff[3]) fanden ein Verhältniss von 1:7 Aeq., Boedeker[4]) zuerst 1:7,5, später — die erste nicht runde Zahl — 1:6$^6/_7$. Fehling liess schliesslich durch Marx auf gewichtsanalytischem Wege das Reductionsverhältniss feststellen, „wobei immer über 7, zuweilen selbst 8 Aeq." gefunden wurden. Die Ursache dieser sich widersprechenden Angaben scheint darin gelegen zu haben, dass man einerseits von der Nothwendigkeit sich durchdrungen fühlte, eine runde Zahl finden zu müssen, andererseits aber die schwerere Zersetzbarkeit des Milchzuckers, welcher eines längeren Kochens mit der Kupferlösung bedarf, als der Trauben- und Invertzucker, nicht kannte. Um das Maximum der Reductionswirkung zu erlangen, habe ich eine Kochdauer von 6—7

[1]) Zeitschr. d. Vereins f. Rübenz.-Industrie 1879, Novbrheft.
[2]) Gmelin-Kraut's Handbuch 4, 665.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 104, 320.
[4]) Gmelin-Kraut, a. a. O.

Minuten als nothwendig angegeben. (Vorläufige Mittheilung.) Der zu den Versuchen verwendete Milchzucker war aus käuflichem reinen Milchzucker durch viermalige Umkrystallisation gewonnen und bei 100° getrocknet. Nach den zum Theile schon mitgetheilten, neuerdings aber wiederholten und ergänzten Titrirversuchen, bei deren Ausführung in früher beschriebener Weise verfahren wurde (Kochdauer 6 Minuten), zersetzten:

Milchzuckerlösung.			Fehling'sche Lösung.	
100 Ccm.	½ proc. = 0,50 Grm.	73,9 Ccm.	unverdünnt.	
50 „	1 „ = 0,50 „	73,8 „	„	
50 „	1½ „ = 0,75 „	110,9 „	„	
100 „	½ „ = 0,50 „	74,1 „	+ 4 Volum	Wasser.
50 „	1 „ = 0,50 „	74,2 „	+ 4 „	„
50 „	1½ „ = 0,75 „	111,0 „	+ 4 „	„

Wurden umgekehrt zu einer gleich bleibenden Menge Fehling'scher Lösung wechselnde Mengen Milchzuckerlösung hinzugesetzt, so waren erforderlich für:

100 Ccm. Fehling'scher Lösung unverdünnt = 67,6 Ccm. 1proc. Milchzuckerlösung = 0,676 Grm.

100 „ „ „ + 4 Vol. Wasser = 67,6 Ccm. 1proc. Milchzuckerlösung = 0,675 Grm.

1 Grm. Milchzucker reducirte:

	Fehling'sche Lösung.		Kupfer.	
in ½ proc. Lösung	147,8 Ccm.	unverdünnt	= 1,3021 Grm.	= 7,39 Aeq.
„ 1 „ „	147,6 „	„	= 1,3003 „	= 7,38 „
„ 1½ „ „	148,0 „	„	= 1,3030 „	= 7,40 „
„ ½ „ „	148,2 „	+ 4 Vol. Wass.	= 1,3056 „	= 7,41 „
„ 1 „ „	148,4 „	+ 4 „ „	= 1,3008 „	= 7,40 „
„ 1½ „ „	148,1 „	+ 4 „ „	= 1,3065 „	= 7,41 „

Aus den mitgetheilten Zahlen ist zu entnehmen, dass der Milchzucker im Gegensatz zum Trauben- und Invertzucker unabhängig davon, ob er in ½-, 1- oder 1½proc. Lösung sich befindet, und unabhängig davon, ob die Fehling'sche Lösung unverdünnt oder mit dem 4fachen Volum Wasser vermischt, angewendet wird, in gleichem Maasse die Kupferlösung reducirt. Bei der 4fachen Verdünnung diente der geringe Mehrverbrauch an Kupferlösung zur Hervor-

bringung der Kupferreaction; dem entsprechend erweitert sich das für unverdünnte Fehling'sche Lösung gefundene mittlere Reductionsverhältniss von 1 : 7,39 scheinbar zu 1 : 7,41.

Der Einfluss des Kupferüberschusses auf die Grösse des Reductionsvermögens zeigte sich durch folgende Versuche:

50 Ccm. $1^1/_2$ proc. Milchzuckerlösung = 0,750 Grm. gekocht 8 Minuten mit 112 Ccm. Fehling'scher Lösung unverdünnt = 0,9790 Grm. Kupfer. — 100 Milchzucker = 130,53 Cu; Reductionsverhältniss 1 : 7,40; 225 Ccm. Fehling'scher Lösung unverdünnt = 1,0133.[1]) — 100 Milchzucker = 135,11; Reductionsverhältniss 1 : 7,67. Das Reductionsvermögen des Milchzuckers für alkalische Kupferlösung wird also grösser, wenn letztere im Ueberschuss einwirkt. Doch ist die Zunahme nicht eine so bedeutende, als beim Traubenzucker; immerhin aber gross genug, um die Inconstanz des Reductionsvermögens und die Aenderung desselben während der Operation des Titrirens darzuthun. H. Rodewald und B. Tollens[2]) haben meine Angabe, das Reductionsvermögen des Milchzuckers werde bei überschüssig einwirkender Kupferlösung ein stärkeres, bestätigt. Ausserdem bestimmten die Genannten, wie lange das Gemisch von Milchzucker und Kupferlösung gekocht werden muss, um die Zersetzung zu beendigen, und fanden dieselben, dass bei Anwesenheit eines grösseren (Filtrat blau) oder geringeren (Filtrat blaugrünlich) Kupferüberschusses eine Kochdauer von 4 Minuten ausreichend sei. Ich habe früher die Nothwendigkeit hervorgehoben, bei Titrirversuchen 6—7 Minuten zu kochen; damit hat es auch seine Richtigkeit. Handelt es sich darum, die letzten sehr geringen Mengen Kupfer durch anwesende geringe Mengen von Milchzucker oder Zersetzungsproducten desselben zu reduciren, so ist die längere Kochdauer, wie ich sie angegeben, nothwendig. Ich habe mich davon neuerdings überzeugt: 50 Ccm. einer 1proc. Milchzuckerlösung zu 73,8 Ccm.

[1]) Mittel von 2 Bestimmungen (1,0120 und 1,0146).

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 1878, 2076.

heisser Fehling'scher Lösung (unverdünnt) hinzugefügt und 4 Minuten im Kochen erhalten; die Hälfte der Flüssigkeit auf's Filter gebracht, das Filtrat angesäuert, mit Blutlaugensalz versetzt: stark roth; die zweite Hälfte noch weitere 3 Minuten gekocht, ergab ein Filtrat, das keine Kupferreaction mehr zeigte. Aus diesem Grunde stimmen wohl auch die für das Reductionsvermögen des Milchzuckers von mir gefundenen Verhältnisszahlen mit den von H. Rodewald[1]) ermittelten nicht genug überein. Rodewald titrirte mit 1proc. Milchzuckerlösungen und fand, wenn er die Fehling'sche Lösung mit 1, 2, 3, 4, 5, 6 Volumen Wasser (das mit der Milchzuckerlösung zugesetzte Wasser mit eingerechnet) verdünnte, die Reductionsverhältnisse 1:7,19, 7,38, 7,49, 7,57, 7,60, und folgerte hieraus, dass mit zunehmender Verdünnung das Reductionsvermögen des Milchzuckers stärker werde. Der Milchzucker würde mit zunehmender Verdünnung also sein Reductionsvermögen in der umgekehrten Richtung ändern, wie der Trauben- und Invertzucker. Ich kann auf Grund neuerlich angestellter Versuche nur wiederholen, dass ich eine Zunahme des Reductionsvermögens nicht beobachtete, wenn ich unverdünnte oder mit 4 Vol. Wasser vermischte Fehling'sche Lösung mit Milchzuckerlösung titrirte. Bei Anwendung der vierfach verdünnten Lösung wurden im Maximum 0,4 Ccm. Fehling'sche Lösung für 0,5 Grm. Milchzucker mehr verbraucht. Da der Titer der 4fach verdünnten Kupferflüssigkeit selbstverständlich um ein Geringes dadurch geändert wird, dass 0,2—0,3 Ccm. Fehling'scher Lösung mehr erforderlich werden, um in dem grösseren Flüssigkeitsvolum (etwa 500 Ccm.) eine deutliche Kupferreaction hervorzurufen, und man einen Mehr- oder Minderverbrauch von 0,2 Ccm. Fehling'scher Lösung in die Fehlergrenzen einrechnen kann, so bieten die von mir gefundenen Zahlen keinen Anhalt für die Annahme, dass durch Verdünnung der Lösungen das Reductionsvermögen gestei-

[1]) Rodewald: Ueber das Reductionsvermögen des Milchzuckers gegen alkalische Kupferlösung und über Darstellung der Lävulinsäure aus Milchzucker. Inaug.-Dissert. Göttingen 1879.

gert werde. Rodewald bediente sich des Schwefelwasserstoffs zur Erkennung von noch gelöstem Kupfer; als Ende der Reaction sah der Genannte den Zeitpunkt an, in dem die vom Kupferoxydul abfiltrirte Flüssigkeit durch Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff kaum bemerkbar gebräunt wurde und eine geringe Veränderung ihrer Nüance eintrat. Weiter hebt derselbe hervor, dass beim Abfiltriren sehr leicht etwas Kupferoxydul sich wieder auflöst, welches dann in angesäuerter Lösung mit Schwefelwasserstoff eine Bräunung verursacht und gar leicht zu der Meinung Veranlassung giebt, dass die Fehling'sche Lösung noch nicht ganz reducirt sei, obgleich vielleicht schon ein Ueberschuss von Milchzucker vorhanden ist. Mit Hinweis hierauf schreibt Rodewald Differenzen beim Titriren „der Unsicherheit zu, mit welcher man das Ende der Reaction erkennt, da der Farbenwechsel ein allmähliger und die Reaction mit Schwefelwasserstoff ebenfalls unsicher ist." — Zu ähnlichen Klagen habe ich nie Anlass gefunden; die Wiederauflösung des Kupferoxyduls kommt gar nicht in Betracht, wenn man, wie ich es that, die ganze Flüssigkeit auf ein genügend grosses Faltenfilter giesst und die zuerst ablaufenden Flüssigkeitsmengen essigsauer macht und mit Blutlaugensalz prüft. Vor dem Schwefelwasserstoff hat letztere Reaction übrigens den Vorzug, dass sie empfindlicher und weniger lästig ist.

Zu der Schlussfolgerung, dass mit zunehmender Verdünnung der Flüssigkeiten das Reductionsvermögen des Milchzuckers vergrössert werde, gelangt auch Rodewald durch gewichtsanalytische Versuche. Bei Einwirkung von 160 Ccm. Fehling'scher Lösung auf 1 Grm. Milchzucker erhielt Rodewald, wenn die Kupferlösung (incl. des mit der Milchzuckerlösung zugesetzten Wassers) mit 1, 2, 3, 4, 5 und 6 Vol. Wasser verdünnt war, die Reductionsverhältnisse 1 : 7,39, 7,46, 7,47, 7,53, 7,43, 7,43. Lässt das Steigen und Fallen dieser Mittelzahlen schon an und für sich keine besondere Gesetzmässigkeit erkennen, so zeigt die Betrachtung der einzelnen Versuche, dass Rodewald bei Versuchen mit gleicher Concentration und unter fast ganz gleichen Bedingungen oft grössere Differenzen erhielt, als die Mittelzahlen

zeigen, z. B. bei 3facher Verdünnung: 7,40, 7,53, bei 5facher: 7,38, 7,48. Die grösste Differenz zwischen den Mittelzahlen, welche sich auf den Versuch mit Fehling'scher Lösung + 1 Volum Wasser und jenem mit Fehling'scher Lösung + 5 Vol. Wasser beziehen, beträgt 0,14, die grösste Differenz in den einzelnen Versuchen bei ein und derselben Verdünnnung 0,13 Aeq.; sie ist also nicht grösser, als die Versuchsfehler. Eine Schlussfolgerung aus Differenzen zu ziehen, die nicht grösser als die Beobachtungsfehler sind, ist aber nicht statthaft.

Was nun die Bestimmung des Milchzuckers anbelangt, so schlagen Rodewald und Tollens[1]) vor, die Milchzuckerhaltige Flüssigkeit zuerst annähernd zu titriren, und dann eine gewichtsanalytische Bestimmung zu machen. Bei Ausführung letzterer soll unter Benutzung des durch Titration gefundenen Resultates der zuzusetzende Ueberschuss an Fehling'scher Lösung so berechnet werden, dass auf 1 Grm. Milchzucker 160 Ccm. Fehling'sche Lösung kommen. Die nach 4 Minuten langem Kochen erhaltene Menge Kupferoxydul soll auf dem Asbestfilter gesammelt und als Kupfer gewogen werden, dessen Gewichtsmenge mit 0,7634 multiplicirt, den vorhanden gewesenen Milchzucker ergiebt. Die Richtigkeit des Princips dieser Methode ist nicht zu bezweifeln; da Differenzen im Kupferüberschuss bei Milchzuckerbestimmungen lange nicht so bedeutend das Resultat beeinflussen, wie bei Trauben- und Invertzucker, so genügt es, die vorhandene Milchzuckermenge annähernd zu kennen. Titrirt man aber einmal, wie dies Rodewald und Tollens vorschlagen, dann ist es aber doch noch einfacher, beim Titriren zu bleiben, und richtig, bis zum Ende zu titriren, durch welche Bestimmungsweise man ja ganz genaue Resultate erlangen kann. Gegen die Anwendung des maassanalytischen Verfahrens spricht nur der Umstand, dass die ganze Operation, weil bei jedem einzelnen Versuche 6 Minuten gekocht werden muss, sehr zeitraubend ist. Aus diesem Grunde dürfte sich vor Allem für die Milchzuckerbestim-

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1878 u. Inaug.-Dissert. Göttingen 1879.

mung die gewichtsanalytische Methode nach dem von Märker für die Traubenzuckerbestimmung aufgestellten Princip empfehlen. Die Benutzung verschiedener Reductionsfactoren wird hier um so eher gestattet sein, als das Reductionsvermögen des Milchzuckers ja in weit geringerem Grade durch die Grösse des Kupferüberschusses verändert wird, wie das des Trauben- und Invertzuckers. Die folgende von mir ausgearbeitete Tabelle enthält eine solche Reihe von Reductionsfactoren, geltend für die verschiedenen Mengen überschüssig einwirkender Kupferlösung. 50 Ccm. Fehling'sche Lösung mit 20—60 Ccm. $^1/_2$proc. Milchzuckerlösung gemischt und auf das Volum von 150 Ccm. aufgefüllt wurden 6 Minuten lang im Kochen erhalten, das abgeschiedene Kupferoxydul im Asbestrohr gesammelt und als Kupfer gewogen:

Gewogenes Kupfer. Mgrm.		Angewandter Milchzucker. Mgrm.	Auf 100 Milchzucker entfallen Kupferoxydul.	Reductions-Verhältniss.
392,8 392,6	392,7	300	130,9	7,43
363,4 363,8	363,6	275	132,2	7,50
333,2 332,8	333,0	250	133,2	7,56
301,2 300,4	300,8	225	133,7	7,59
269,3 269,9	269,6	200	134,8	7,65
237,3 237,8	237,5	175	135,7	7,70
204,4 203,6	204,0	150	136,0	7,72
171,0 171,8	171,4	125	137,1	7,78
138,6 138,0	138,3	100	138,3	7,85

Die angewandten Milchzuckermengen und die gewogenen Kupferquantitäten in ein Ordinaten- und Abscissensystem eingetragen ergaben eine Curve, die in ihren ersten zwei Dritteln einer ansteigenden Geraden sehr nahe kommt und

erst im letzten Drittel, welches die bei sehr starkem Kupferüberschuss erhaltenen Werthe umfasst, geringe Unregelmässigkeiten zeigt. Die Art der Milchzuckerbestimmung mit Anwendung dieser Tabelle beschreibe ich gleich für einen concreten Fall: für die Milchanalyse. Die Entfernung der Eiweissstoffe (und des Fettes) aus der Milch gelingt am sichersten und vollständigsten, wenn man dieselben in der von Ritthausen[1]) angegebenen Weise mit Kupfervitriol und Kalilauge ausfällt. 25 Ccm. Milch werden mit 400 Ccm. Wasser verdünnt, mit 10 Ccm. der Kupfervitriollösung, welche als Bestandtheil der Fehling'schen Lösung in Vorrath gehalten wird (69,28 Grm. im Liter), und hierauf mit 6,5 bis 7,5 Ccm. einer Kalilauge versetzt, die so gestellt ist, dass ein Volum derselben das Kupfer aus einem Volum der Kupferlösung gerade ausfällt. Die Flüssigkeit muss nach dem Zusatz der Lauge noch sauer reagiren und darf etwas Kupfer gelöst enthalten. Man füllt auf 500 Ccm. auf und filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter. Von der annähernd $^1/_4$proc. Milchzuckerlösung mischt man 100 Ccm. mit 50 Ccm. Fehl.'scher Lösung im Becherglase und bringt bedeckt über doppeltem Drahtnetz zum Kochen. Nach 6 Minuten langem Kochen filtrirt man, wie früher angegeben, durch ein Asbestfilter und reducirt das Kupfer im Wasserstoffstrome. Hat man beispielsweise gewogen 0,294 Grm. Kupfer, so entsprechen diese, da nach der Tabelle 0,3008 Grm. Kupfer = 0,225 Grm. Milchzucker sind, 0,2236 Grm. Milchzucker; in 100 Ccm. Milch (= 103,0 Grm.): 4,34 Proc. Milchzucker. Diese Methode der Milchzuckerbestimmung liefert in der kürzesten Zeit ganz genaue Resultate.

D. Lactose (Galactose).

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht aus dem Milchzucker eine neue Zuckerart, die dieselbe Zusammensetzung wie der wasserfreie Traubenzucker hat, nnd die man früher auch für Traubenzucker hielt. Bouchardat

[1]) Dies. Journ. [2] 15, 332.

erkannte zuerst die Verschiedenheit derselben vom Traubenzucker; näher untersucht wurde sie von Pasteur[1]). Dieser stellte die Lactose dar durch mehrstündiges Kochen von Milchzucker mit 4 Thln. Wasser und 2 Proc. Schwefelsäure, Neutralisation mit Kreide und Verdunstenlassen bis zum Syrup, welcher nach einiger Zeit krystallisirt. Die Lactose soll nach Pasteur ein specifisches Drehungsvermögen von $[\alpha]D = 83{,}22$ und dasselbe Reductionsvermögen besitzen, wie der Traubenzucker, und direct, ohne sich weiter zu verändern, in Gährung übergehen. Im Ganzen ist diese Zuckerart sehr wenig gekannt und untersucht. In neuerer Zeit hat Fudakowski sich mit ihr beschäftigt und gefunden, dass die Galactose nicht das einzige Product bei der Inversion des Milchzuckers sei, sondern dass der Milchzucker sich durch Kochen mit verdünnten Säuren unter Wasseraufnahme in Galactose und Traubenzucker spalte. Fudakowski kocht Milchzucker (wie viel?) mit verdünnter Schwefelsäure (1:15) eine Stunde lang, sättigt die hellbraune Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk, schliesslich mit Baryt, entfernt den Ueberschuss des letzteren mit Kohlensäure und verdampft zum Syrup; letzterer soll langsam, mit Alkohol versetzt schneller krystallisiren. Aus der Mutterlauge und durch fractionirte Krystallisation aus 95—98proc. Alkohol wurde der im Alkohol leichter lösliche Traubenzucker gewonnen. Das specifische Drehungsvermögen der Galactose fand Fudakowski[2]) $[\alpha]D = 92{,}83$; das des zweiten Spaltungsproductes des Traubenzuckers zu $[\alpha]D = 62{,}83$. Das Reductionsvermögen der Galactose erwies sich geringer als das des Traubenzuckers: 0,061 Grm. = 10 Ccm. Fehl.'scher Lösung; 1 Grm. = 81 Ccm. Fehling'scher Lösung, was genau einem Reductionsverhältniss von 1:8 Aeq. entspricht. Damit übereinstimmend, reducirten 0,061 Grm. Galactose genau 20 Ccm. der Knapp'schen Lösung. Fudakowski charakterisirte die erhaltenen Spaltungsproducte näher, indem er aus dem Traubenzucker Gluconsäure, aus der Galactose Schleimsäure und die Acetyl-

[1]) Gmelin-Kraut, 7, 669.
[2]) Medic.-chem. Untersuch. Hoppe-Seyler 1, 168.

derivate beider Zucker darstellte. In neuester Zeit hat P. Claesson[1]) die Angabe Fudakowski's bezüglich der Spaltung des Milchzuckers in Galactose und Traubenzucker durch das Verhalten des Milchzuckers zu Chlorsulfonsäure „auf's Vollständigste bestätigt" gefunden.

Ich verfuhr bei der Darstellung der Lactose folgendermaassen: 1 Kilo Milchzucker wurde mit 4 Liter 5proc. Schwefelsäure 6 Stunden lang gekocht und die hellbraune Flüssigkeit nach dem Erkalten durch Aetzbaryt so genau als möglich neutralisirt. Gegen das Ende der Absättigungsoperation hin liess sich beobachten, dass das Filtrat bei noch schwach saurer Reaction doch schon etwas Baryt im Ueberschuss enthielt. Es wurde also bei der Behandlung mit Schwefelsäure aus dem Milchzucker eine Säure gebildet, deren Barytsalz löslich ist. Ueber ihre Natur hat mittlerweile H. Rodewald[2]) Aufschluss gegeben. Es ist Lävulinsäure. Die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung wurde zu Syrupen von verschiedener Concentration abgedampft und zur Krystallisation hingestellt. Nach 6 Wochen langem Stehen zeigte keine Probe den Beginn der Krystallisation. Als eine kleine Menge mit etwas wasserhaltigem Traubenzucker zusammengerieben wurde, erstarrte dieselbe jedoch nach 2 Tagen zu einem trüben festen Teige, von dem geringe Mengen auf die Hauptportionen übertragen, nach einigen Tagen ein Erstarren der braunen Syrupe zu gelben, teigartigen Massen bewirkten. Man sollte nun glauben, dass der Fudakowski'schen, die Spaltung des Milchzuckers betreffenden Theorie entsprechend, der zugesetzte Traubenzucker den aus dem Milchzucker abgespalteten Traubenzucker zur Krystallisation gebracht hätte. Dies war aber keineswegs der Fall, die ausgeschiedenen Krystalle bestanden nur aus Lactose.[3]) Die Trennung des Syrups von den Krystallen durch Abpressen war nicht zu ermöglichen, wohl aber gelang

[1]) Dies. Journ. [2] **20**, 29.

[2]) Inaug.-Dissert. Göttingen 1879.

[3]) Ein Einwand gegen die Richtigkeit der Fudakowski'schen Spaltungstheorie soll hiermit jedoch nicht erhoben werden.

dieselbe in ausgezeichneter Weise durch Anrühren der teigartigen Masse mit so viel 80proc. Alkohol, dass das Gemisch etwa Rahmconsistenz hatte. Letzteres auf das Collirtuch gebracht liess einen dickflüssigen dunkelbraunen Syrup abtropfen, dessen letzte Reste durch Abpressen zwischen Leinwand beseitigt wurden. Der nunmehr erhaltene gelbe Presskuchen wurde abermals mit 80proc. Alkohol verrieben und wie vorhin verfahren. Die Krystalle sind in 80proc. Alkohol sehr schwer, der braune Syrup indessen sehr leicht löslich. Nach viermaligem Auswaschen lief der Weingeist farblos ab und der Presskuchen war fast schneeweiss. Die alkoholischen Waschflüssigkeiten, von denen die erste noch dünn syrupös war, wurden bei Seite gestellt, und zeigten dieselben auch nach mehreren Monaten keine Krystallisation, obwohl eine solche nach den Angaben Fudakowski's zu erwarten gewesen wäre, da diese Lösungen den in Weingeist leichter löslichen Traubenzucker enthalten mussten. Das auf vorbeschriebene Weise erhaltene Präparat wurde noch umkrystallisirt. Von den verschieden eingeschlagenen Methoden erwiesen sich folgende zwei als die zweckmässigsten: Die Umkrystallisation aus 70proc. Weingeist und die aus verdünntem Methylalkohol. Erstere liefert, wenn man gepulverte Lactose mit 70proc. Alkohol bis zur Sättigung des letzteren kocht und die filtrirte Lösung stehen lässt, nach einigen Tagen zusammenhängende Krusten von ziemlich gut ausgebildeten prismatischen Säulen und Tafeln (Prisma mit Doma). Nach dem zweiten Verfahren löst man auf dem Wasserbade 100 Grm. Lactose in 100—120 Ccm. Wasser, fügt zur Lösung 350 Ccm. Methylalkohol, kocht auf und filtrirt. Die Abscheidung von Krystallnadeln erfolgt sofort beim Kaltwerden der Lösung; durch häufiges Schütteln beschleunigt man diesen Process. Gut ausgebildete Krystalle lassen sich nach diesem Verfahren nicht gewinnen, wohl aber eignet sich dasselbe sehr gut zur raschen Umkrystallisirung. Zur Untersuchung kamen zwei Präparate: Das eine war dreimal aus 70proc. Alkohol durch langsame Auskrystallisation, das zweite durch dreimalige Umkrystallisation aus Methylalkohol gewonnen. Beide Präparate waren ebenso,

wie die daraus bereiteten concentrirten Lösungen, vollständig farblos. Im gepulverten Zustande mehrere Tage über Schwefelsäure gestanden, gaben dieselben bei 100° getrocknet, kein Wasser mehr ab. Zu den Versuchen wurden aber dennoch die Präparate bei 100° getrocknet. Charakteristisch für die Lactose ist das rasche Erstarren heiss gesättigter Lösungen; beim Filtriren gesteht der dünne Syrup schon auf dem Filter zu einem Krystallbrei. Durch diese leichte Krystallisirbarkeit aus wässriger Lösung zeichnet sich die Lactose vor allen Zuckerarten aus. Auch die aus Wasser umkrystallisirte Lactose zeigte, nachdem sie mehrere Tage an der Luft und dann längere Zeit über Schwefelsäure gestanden, keine Gewichtsabnahme durch Trocknen bei 100°. Eine Verbindung derselben mit Wasser besteht somit nicht. Nach den in bekannter Weise ausgeführten maassanalytischen Bestimmungen reducirten:

50 Ccm. 1proc. Lactoselösung = 0,5 Grm. 98,0 Ccm. Fehl.'sche Lösg. unverdünnt.

50 „ „ „ = 0,5 „ 93,9 Ccm. Fehl.'sche Lösg. + 4 Vol. Wasser.

Beim Variiren der Zuckerlösung und Gleichbleiben der angewandten Menge Fehling'scher Lösung waren zur Reduction der letzteren erforderlich:

100 Ccm. Fehling'scher Lösung unverdünnt = 51,1 Ccm. 1proc. Lösg. = 0,511 Grm.

100 „ „ „ + 4 Vol. Wass. = 53,3 Ccm. 1proc. Lösg. = 0,533 Grm.

Das Reductionsverhältniss bei unverdünnter Fehl.'scher Lösg. = 1 : 9,8

„ „ „ 4fach verdünnter „ „ = 1 : 9,4

Diese Versuche wurden mit dem aus Methylalkohol dreimal umkrystallisirten Präparate angestellt; das andere, aus 70proc. Alkohol zweimal umkrystallisirte Präparat zeigte das gleiche Reductionsvermögen, nämlich 0,5 Grm. Lactose = 97,9, beziehungsw. 93,8 Ccm. Fehling'scher Lösung. Die Lactose reducirt eben so leicht und rasch, als Trauben- und Invertzucker, die Fehling'sche Lösung. Es genügt ein zwei Minuten langes Kochen, um die Zersetzung der Kupferlösung vollständig zu bewerkstelligen.

0,5 Grm. mit der doppelten Menge Fehling'scher Lösung, als zersetzt werden kann, erhitzt ergaben:

mit 196 Ccm. Fehling'scher Lösung unverdünnt = 0,900 Grm. Kupfer.
Reductionsverhältniss 1 : 10,21.
„ 188 „ „ „ +4 Vol. Wass. = 0,866 Grm. Kupfer.
Reductionsverhältniss 1 : 9,83.

Diese Daten genügen, um Nachstehendes zu folgern:

1) Die Lactose hat ein anderes Reductionsvermögen, als der Trauben- und Invertzucker. Dieselbe reducirt weder, wie Pasteur angiebt, 10 Aeq., noch, wie Fudakowski behauptet, 8 Aeq. Kupfer, sondern 9,4 Aeq. bei Anwendung 4fach verdünnter, und 9,8 Aeq. bei Benutzung unverdünnter Fehling'scher Lösung.

2) Der Einfluss der Concentration der Kupferlösung auf die Reductionswirkung macht sich in demselben Maasse geltend bei der Lactose, wie bei Trauben- und Invertzucker. Die 4fach verdünnte Fehling'sche Lösung braucht ebenfalls etwa 4 Proc. mehr Zucker zur Zersetzung, als die unverdünnte Kupferflüssigkeit.

3) Ueberschüssig einwirkende Kupferlösung steigert gleichfalls die ausgeschiedene Menge Kupferoxydul; und zwar findet mit der Zunahme des einwirkenden Kupferüberschusses die Zunahme des Reductionsvermögens im geringeren Maasse (4:7) statt, wie unter gleichen Umständen die Steigerung der Reductionskraft bei Trauben- und Invertzucker. Bei der Bestimmung der Lactose mit alkalischer Kupferlösung würden demnach dieselben Umstände, wie bei der Trauben- und Invertzuckerbestimmung, zu beobachten sein.

Das specifische Drehungsvermögen der Lactose hat Dr. Meissl durch eine grössere Reihe von Bestimmungen festgestellt und wird derselbe hierüber selbst referiren. Derselbe fand für das dreimal aus Methylalkohol umkrystallisirte Präparat:

$[\alpha]_D$ bei 15° in 10proc. Lösung = 81,53.

Fudakowski fand für annähernd 10 Proc. Lösung $[\alpha]_D$ 92,83°; diese Zahl ist um 14 Proc. zu hoch, der von dem Genannten gefundene Reductionswerth hingegen um 15 Proc. zu niedrig.

Die von Pasteur ermittelte Zahl kommt der hier gefundenen sehr nahe: Pasteur fand in etwa 2proc. Lösung bei 15° $[\alpha]D = 83{,}22$; für eine gleich concentrirte Lösung berechnet sich nach den von Dr. Meissl gefundenen Zahlen $[\alpha]D = 81{,}0$. Das specifische Drehungsvermögen des zweiten, aus Milchzucker entstehenden Spaltungsproductes des Traubenzuckers (der Lacto-Glucose) giebt Fudakowski ebenfalls um 10 Proc. zu hoch an: $[\alpha]D = 62{,}8$.

Man hat früher vorgeschlagen, den Milchzucker nicht direct zu titriren, sondern denselben vorher durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zu verändern, wodurch sein Reductionsvermögen dem des Traubenzuckers (1:10) gleich werde.[1]) Die Umwandlung[2]) des Milchzuckers gelingt nicht ganz leicht. Rodewald[3]) hat festgestellt, dass 1 Grm. Milchzucker mit 50 Ccm. 4proc. Schwefelsäure $1 - 1^1/_2$ Stunden gekocht werden müsse, um vollständig modificirt zu werden; hierbei wird die Flüssigkeit gelb gefärbt, was schon auf eine geringe Zersetzung der neu gebildeten Zucker hindeuten würde. Rodewald fand, dass 0,5 Grm. Milchzucker nach der Umwandlung, in 1proc. Lösung 97 Ccm. Fehling'scher Lösung, die mit dem 3fachen Volum Wasser verdünnt war, reducire, was dem Reductionsverhältniss 1:9,7 entspricht. Das Reductionsvermögen des modificirten Milchzuckers gleicht also genau dem des Invertzuckers (für 3fach verdünnte Fehling'sche Lösung 1:9,73), nicht aber, wie bisher angenommen und behauptet wurde, dem des Traubenzuckers.

Nimmt man mit Fudakowski an, dass der Milchzucker bei der Veränderung durch Säuren, unter Wasseraufnahme in die beiden Isomeren: Lactose und Traubenzucker zerfällt, so dass aus zwei Gewichtstheilen krystallisirten Milchzuckers ein Gewichtstheil Lactose und ein Gewichtsthil was-

[1]) Fehling, Ann. Chem. Pharm. **106**, 75.

[2]) Von einer „Inversion" des Milchzuckers zu sprechen ist unpassend, weil das Drehungsvermögen des Milchzuckers nach dessen Umwandlung nicht „umgekehrt" wird.

[3]) A. a. O.

serfreier Traubenzucker gebildet wird, so müsste, wenn der modificirte Milchzucker das Reductionsvermögen des Invertzuckers hat, die Lactose und die Lävulose das gleiche Reductionsvermögen besitzen. Dies scheint auch in der That der Fall zu sein:

1 Grm. Invertzucker bestehend aus:		Fehling'sche Lösung.
0,5 Grm. Dextrose + 0,5 Grm. Lävulose	=	194 Ccm. + 4 Vol. Wasser.
0,5 „ Traubenzucker	=	101 „ + 4 „ „
0,5 „ Lävulose	=	93 „ + 4 „ „

Das Reductionsvermögen der Lävulose = 1 : 9,3 steht dem der Lactose = 1 : 9,4 sehr nahe. Nimmt man 0,2 Proc. als Fehlerquelle für die Bestimmung des Reductionsverhältnisses an und rechnet man für 0,5 Grm. Invertzucker = 101,4 Ccm., für 0,5 Grm. Traubenzucker 105,0 Ccm., so berechnen sich für die 0,5 Grm. Lävulose 97,8 Ccm. unverdünnte Fehling'sche Lösung, während für die Lactose 97,9 Ccm. gefunden wurden.

E. Maltose.

Der durch Einwirkung von Malzauszug auf Stärkekleister entstehende Zucker, von Dubrunfaut 1847 als besondere Zuckerart charakterisirt und Maltose genannt, wurde — wie es scheint, auf die Angabe Guerin-Varry's[1]) hin, welcher den durch Diastase aus Stärkekleister erzeugten Zucker von Traubenzucker nicht unterscheiden konnte — bis in die neueste Zeit für Traubenzucker gehalten. O'Sullivan[2]) entriss die von Dubrunfaut mitgetheilte Thatsache der Vergessenheit und stellte von Neuem die Eigenschaften der Maltose fest. E. Schulze[3]) bestätigte kurz darauf die Angaben O'Sullivan's.

Nach Dubrunfaut wird die Maltose mit Hülfe von Weingeist aus verzuckertem Stärkekleister gewonnen und

---

[1]) Gmelin-Kraut 7, 770.

[2]) Journ. of the Chem. Soc. [2] 10, 581.

[3]) Ber. Berl. chem. Ges. 1874, 1047.

hat folgende Eigenschaften: Krystalle, denen des Traubenzuckers gleich oder ähnlich; Molecularrotationsvermögen dreimal so gross als das des Traubenzuckers. Zeigt keine Birotation. Geht durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Traubenzucker über. In Weingeist weniger leicht löslich als Traubenzucker. Nach O'Sullivan hat die Maltose ein geringeres Reductionsvermögen für alkalische Kupferlösung als Traubenzucker; dasselbe beträgt nur 65—66 Proc. von dem des Traubenzuckers. Das Rotationsvermögen der Maltose fand derselbe zu $[\alpha]D = 149{,}5—150{,}6$. Die getrocknete Maltose zeigt die Zusammensetzung des Rohrzuckers, entsprechend der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Nach Schulze haben 100 Theile wasserfreier Maltose das gleiche Reductionsvermögen wie 66 — 67 Theile Traubenzucker. Die lufttrockne Substanz enthält 5,0 Proc. Krystallwasser. Die Zusammensetzung derselben entspricht der Formel: $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ (C = 12), die der bei 100° im Luftstrom getrockneten Substanz der Formel des Rohrzuckers: $C_{12}H_{22}O_{11}$ (C = 12). Die specifische Drehkraft der wasserfreien Substanz fand Schulze zu $[\alpha]D = 149{,}5°$. Derselbe konnte gleichfalls die Dubrunfaut'sche Angabe, dass die Maltose beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Traubenzucker übergehe, insofern bestätigen, als er eine diesem Vorgange entsprechende Steigerung des Reductionsvermögens beobachtete. Ueber die Darstellung der Maltose giebt Schulze an: Bei 60° verzuckerter Stärkekleister wird, stark eingedunstet, mit Weingeist versetzt; die von der entstandenen Ausscheidung abgegossene Flüssigkeit wird zum Syrup verdunstet und letzterer mit starkem Weingeist ausgekocht. Nach dem Erkalten wird die klare Lösung abgegossen und über Schwefelsäure der Verdunstung überlassen. Der ausgeschiedene Krystallbrei wird in Wasser gelöst, und die sich wieder bildenden Krystalle mit Weingeist gewaschen und abgepresst.

F. Musculus und D. Gruber[1]) verzuckerten Stärke

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **2**, 177.

mit Diastase, dampften nach der Filtration zum Syrup ein und extrahirten kalt mit 95proc. Alkohol. Die erhaltene Lösung fällten sie fractionirt mit Aether. Die dritte Fällung ergab einen krystallinischen schneeweissen Niederschlag, welcher aus „völlig reiner" Maltose bestanden haben soll. Die Reinheit der Substanz wurde dadurch nachgewiesen, dass in einer Lösung derselben durch Polarisation 4,22 Proc., durch Titriren mit Fehling'scher Lösung 4,16 Proc. Maltose gefunden wurde, wenn für die Berechnung die Angaben Sullivan's über specifische Drehung und Reductionsvermögen der Maltose benutzt wurden. Musculus und v. Mering[1]) bestimmten das specifische Drehungsvermögen einer solcher Art dargestellten Maltose zu $[\alpha]D = 149^0$, und geben an, dass die Maltose keine Birotation zeige, sowie dass Temperatur und Concentration der Maltoselösung ohne Einfluss auf die Rotation sei. Es leuchtet ein, dass auf dem von Musculus und Gruber eingeschlagenen Wege ein reines Präparat nicht gewonnen werden kann, da der Aether nicht nur Maltose, sondern auch Dextrin, Traubenzucker und alle ähnlichen Körper aus alkoholischer Lösung fällt. Nach allen vorliegenden Erfahrungen über die Reindarstellung der Zuckerarten muss es überhaupt für unmöglich erklärt werden, ohne weitere Umkrystallisation einen Zucker rein zu erhalten. Nach dem von Schulze angegebenen Verfahren kann man, da die Maltose in Alkohol ziemlich schwer löslich ist, nur geringe Ausbeuten erhalten, ein Uebelstand, der um so fühlbarer wird, wenn man durch häufiges Umkrystallisiren sich von der Reinheit des Präparates Gewissheit verschaffen will.

Nach dem mitzutheilenden Verfahren gelingt die Darstellung grosser Quantitäten reiner Maltose sehr leicht; nach demselben wurde hier in zwei Wochen etwa 1 Kgrm. reiner Maltose dargestellt, wozu 10 Kgrm. Stärke verbraucht wurden. Man verfährt wie folgt: 2 Kgrm. Kartoffelstärke werden mit 9 Lit. Wasser (kalt angerührt) im Wasserbade verkleistert; nachdem der Kleister auf 60—65° abgekühlt ist,

[1]) Ibid. S. 403.

rührt man den bei 40° bereiteten Aufguss von 120—140 Grm. lufttrocknem Malz in den Kleister ein und erhält eine Stunde auf der angegebenen Temperatur; hierauf erhöht man letztere bis zum Kochen, filtrirt heiss und dampft in flachen Schalen zur Syrupdicke ab. Diesen Syrup kocht man portionenweise mehrere Male mit 90proc. Alkohol aus. Nachdem man eine Portion ein- oder zweimal mit 90proc. Weingeist ausgekocht hat, extrahirt man dieselbe mit absolutem Alkohol, um eine kleine Probe eines reinen und schnell krystallisirenden Extractes zu bekommen. Das mit absolutem Alkohol erhaltene Extract wird zur dünnen Syrupdicke eingedampft und in dünner Schicht der Krystallisation überlassen. Der Syrup krystallisirt gewöhnlich nach einigen Tagen. Die auf angegebene Weise erhaltene braune Krystallmasse dient dazu, um die später zu erhaltenden Syrupe zum Erstarren zu bringen (Krystallisationspunkt). Kann man sich auf andere Weise in den Besitz einer, wenn auch sehr kleinen Menge von krystallisirter Maltose setzen, so fällt die zuletzt beschriebene Operation hinweg. Die mit 90proc. Alkohol bewerkstelligten Auszüge werden, nachdem der Alkohol zum grossen Theile abdestillirt ist, zum dicken Syrup verdampft und in diesem nach dem Erkalten eine geringe Menge bereits krystallisirter Maltose eingerührt. Nach 3—5 Tagen ist der dunkelbraune Syrup zu einer steifen Krystallmasse erstarrt. Die Beseitigung des den mikroskopisch kleinen Krystallen anhaftenden braunen Syrups gelingt nicht durch Abpressen, wohl aber in ausgezeichneter Weise durch Waschen mit Methylalkohol. In Methylalkohol löst sich der noch nicht krystallisirte Syrup in jedem Verhältniss, ebenso reine Maltose in Syrupform; krystallisirte Maltose hingegen ist in Methylalkohol sehr schwer löslich. Gewöhnlicher Weingeist eignet sich zu diesem Zwecke nicht, weil er Maltosesyrup nicht leichter als krystallisirte Maltose löst. Nachdem der Maltosekrystallbrei — ein steifer brauner Teig — mit Methylalkohol zu einem dünnen Brei verrieben wurde, bringt man denselben auf den Absaugetrichter, und wäscht, nachdem alles abgesogen, einmal mit Methylalkohol nach. Die abgesogene Mutterlauge ist tiefbraun gefärbt, die Krystall-

masse hellgelb geworden. Letztere presst man ab, um den Methylalkohol möglichst wieder zu gewinnen. Die nach der ersten Waschung erhaltene dunkelbraune syrupöse Lösung giebt, nachdem der Methylalkohol abdestillirt ist, einen schwarzbraunen Syrup, der nicht zum Krystallisiren zu bringen ist, auch wenn man eine grosse Menge krystallisirter Maltose einrührt. In der Meinung, dass dieser Syrup vielleicht zu reich an Dextrin sei, wurde derselbe mit absolutem Alkohol ausgekocht, welcher verhältnissmässig sehr viel von diesem Syrup löste, weit mehr, als der Löslichkeit der Maltose in Alkohol entsprach; die klaren Extracte zum Syrup verdampft konnten gleichfalls auch nach Monaten nicht zum Krystallisiren gebracht werden, einerlei ob ihnen krystallisirte Maltose oder wasserhaltiger Traubenzucker zugesetzt wurde oder nicht. Wer grössere Mengen Maltose auf die beschriebene Weise darstellt und Gelegenheit hat, die grossen Mengen sich sammelnder Syrupe kennen zu lernen, die verhältnissmässig leicht in Alkohol löslich sind, aber auf keine Weise zum Krystallisiren gebracht werden können, — dem drängt sich bald die Meinung auf, dass der diastatische Verzuckerungsprocess nicht gar so glatt und einfach verläuft, wie z. B. O'Sullivan angiebt. [Nach dem Genannten soll aus der Stärke nur Maltose und nur ein Dextrin (mit dem specifischen Drehungsvermögen $[\alpha]D = 213°$) gebildet werden.] Man wiederholt den beschriebenen Waschprocess mit Methylalkohol in derselben Weise noch einmal und krystallisirt dann um, und zwar aus 80proc. Weingeist oder aus verdünntem Methylalkohol. Für die ersten Reinigungen empfiehlt sich gestörte Krystallisation aus 80proc. Alkohol, der, um eine Ausscheidung von Syrup zu verhindern, in der Hitze mit Maltose nur halb gesättigt sein darf. Je 100 Grm. so trocken als möglich gepresster Maltose (höchstens 20 Proc. Flüssigkeit enthaltend) werden mit 30 Ccm. Wasser im Wasserbade gelöst, hierauf 260 Ccm. 90proc. Alkohol hinzugefügt, zum Kochen erhitzt und filtrirt. Die Lösung darf beim Erkalten keinen Syrup ausscheiden und muss klar bleiben. Rührt man in die erkaltete Lösung etwas krystallisirte Masse (einen zurückerhaltenen Rest) ein, so beginnt

die Krystallbildung sehr rasch, nach öfterem Schütteln ist die ganze Flüssigkeit in einigen Stunden zu einem dicken Krystallbrei erstarrt. Unterlässt man die Einbringung von Krystallen, so beginnt die Krystallbildung nach längstens 24 Stunden und schreitet dann langsam vor; wenn man nicht schüttelt, so scheidet sich am Rande und Boden eine dicke Krystallkruste ab; beim Schütteln auch hier ein Brei von feinen Nadeln. Es empfiehlt sich zuerst die gestörte Krystallisation und später die freiwillige langsame anzuwenden. Auch ist es von Vortheil, nach der ersten gestörten Krystallisation wieder eine Waschung des Krystallbreis mit Methylalkohol vorzunehmen, der sich in der Regel wieder stark gelb färbt. Um schöne durchscheinende Krystallkrusten mit glänzenden Krystallflächen zu erhalten, muss man die oben angegebene Concentration einhalten und die Lösung am besten im Kolben 8—14 Tage stehen lassen. Nach der ersten Umkrystallisirung aus 80proc. Alkohol führt zum Zwecke der weiteren Reinigung der Methylalkohol rascher zum Ziele. Man erhitzt 100 Grm. lufttrockner Maltose mit 24 Ccm. Wasser über freiem Feuer, bis alles zum Syrup gelöst ist, fügt 600 Ccm. Methylalkohol (wie man ihn durch Destilliren eben gewinnt) hinzu, kocht auf und filtrirt. Die Krystallisation erfolgt nach einigen Stunden und geht beim Schütteln rasch vor sich. Aus Methylalkohol erhält man nicht so schöne Krystallkrusten, wie aus 80proc. Weingeist.

In meinen Versuchen kamen verschiedene Präparate zur Anwendung: I. aus 80proc. Alkohol dreimal gestört krystallisirt, jedesmal mit Methylalkohol gewaschen; ein aus feinen Nadeln bestehendes Pulver; II. einmal aus 80proc. Alkohol gestört, zweimal aus Methylalkohol und das vierte Mal aus 80proc. Weingeist sehr langsam krystallisirt; eine dicke Krystallkruste, durchscheinend, mit glänzenden Krystallflächen, am Rande der Kruste schön ausgebildete Krystalle, die sich schon bei schwacher Vergrösserung als sehr spitz zulaufende Pyramiden erwiesen, also durchaus keine Aehnlichkeit mit Traubenzuckerkrystallen hatten, wie Dubrunfaut und E. Schulze angeben; das Präparat III war einmal aus 80proc. Weingeist als Krystallbrei und dreimal aus Methylalkohol,

zum Schlusse ohne Störung der Krystallisation umkrystallisirt; letzteres Präparat stellte eine dicke durchscheinende Platte dar, bestehend aus nicht sehr gut ausgebildeten Krystallen von der Form der aus Weingeist erhaltenen. Ein Theil von Präparat I wurde überdies im Wasserbade mit 25 Proc. Wasser gelöst, und nachdem der Syrup freiwillig krystallisirt war, an der Luft drei Wochen stehen gelassen = Präparat Ib.

Von sämmtlichen Präparaten wurden Bestimmungen des Krystallwassergehaltes und Elementaranalysen ausgeführt. Wie erwähnt, hat Dubrunfaut die Zusammensetzung der Maltose gleich der des Traubenzuckers gefunden; O'Sullivan hat für die bei 100° getrocknete Substanz die Rohrzuckerformel $C_{12}H_{22}O_{11}$, und E. Schulze für die lufttrockne krystallwasserhaltige Substanz die Formel $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ aufgestellt. Die Angaben der beiden Letztgenannten stimmen sonach überein. Den Krystallwassergehalt fand Schulze zu 5,1 Proc. durch Trocknen bei 100° im Luftstrome; obige Formel verlangt 5 Proc. Wasser. Märker[1]) gelangte zu einem anderen Resultate: er fand in der lufttrocknen Substanz zwischen 39,47 und 40,31 Proc. Kohlenstoff und 6,65—6,99 Proc. Wasserstoff. Da die Schulze'sche Formel 40,0 Proc. Kohlenstoff und 6,67 Proc. Wasserstoff verlangt, so würden nach Märker die von ihm für Kohlenstoff und Wasserstoff gefundenen Zahlen recht gut auf die Schulze'sche Formel passen, jedoch nur so lange sie auf krystallwasserhaltige Substanz bezogen werden. Märker trocknete bei 105—110° im Luftstrome und erhielt für den Krystallwassergehalt Zahlen, die zwischen 4,99 und 6,88 Proc. schwankten, also ganz bedeutende Differenzen. Märker sagt mit Bezug hierauf: „Entweder sind die analysirten Substanzen nicht vollkommen rein gewesen — oder die Maltose erleidet bei längerem Trocknen eine Zersetzung, oder endlich — und diese Ansicht hat nach den später zu gebenden Ausführungen gewiss einige Berechtigung — die

[1]) Landw. Jahrb. Suppl. 1877, 287.

Maltose besitzt im krystallwasserfreien Zustande nicht die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$." — Hierauf theilte E. Schulze neue Versuche mit, nach welchen er in verschiedenen Präparaten beim Trocknen im Luftstrome bei 100° 5,14—5,33 und 5,12 Proc. Krystallwasser fand; gleichzeitig zeigte derselbe, dass die bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknete Maltose bei 110° weiter an Gewicht abnehme, hierbei aber schon eine geringe Zersetzung erleide, welche sich durch schwache Färbung zu erkennen gebe. Nach Musculus und v. Mering (a. a. O.) enthielt ein von ihnen dargestelltes Präparat nach 4tägigem Stehen über Phosphorsäure und 10stündigem Trocknen bei 80° (?) und hierauf folgendem mehrtägigen Stehen über Schwefelsäure 39,93 Proc. Kohlenstoff und 6,72 Proc. Wasserstoff; bei 115° verlor die, wie oben angegeben, behandelte Substanz 4,71 Proc. Krystallwasser. Die Genannten acceptirten hiernach die Schulze'sche Formel.

Für die Ausführung der Krystallwasserbestimmungen habe ich es für nothwendig erachtet, dafür Sorge zu tragen, dass den Präparaten kein höherer Wassergehalt zukam, als der Menge des Krystallwassers entsprach. Ich überzeugte mich, dass die lufttrockne Maltose über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur rasch die hygroskopische Feuchtigkeit abgiebt, und auch nach wochenlangem Verweilen im Exsiccator vom Krystallwasser nichts verliert. Unter der Luftpumpe hingegen verwittert die Maltose über Schwefelsäure langsam. Zu den Wasserbestimmungen wurden, um grössere Wägungsdifferenzen zu erhalten, etwa 5 Grm. Substanz verwendet und die Austrocknung im Wasserbad-Trockenschrank ausgeführt, dessen Innenraum mit geschmolzenem Chlorcalcium beschickt war und mit der Wasserstrahlluftpumpe bis auf 25 Mm. evacuirt werden konnte.

Präparat Ib, welches zuletzt aus Wasser umkrystallisirt war und 3 Wochen an der Luft gestanden hatte, gab ab:

Nach 24 Stunden im Exsiccator	0,41	Proc. Wasser.
„ weiteren 10 Tagen im Exsiccator . .	0,01	„ „
„ „ 3 „ „ „ . .	0,00	„ „

Unter der Luftpumpe über Schwefelsäure . .	0,38	Proc. Wasser.
Im Ganzen nach dem Trocknen bei 100° im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz	5,45	„ „
Nach Abzug des im Exsiccator abgegebenen Wassers: Krystallwasser	5,03	„ „

Präp. I	enthielt hygroskop. Wasser	0,32 %	.	Krystallwasser	5,02 %
„ II	„ „	„	0,14 „	„	4,98 „
„ III	„ „	„	0,08 „	„	5,01 „

Die durch Trocknen entwässerte Maltose ist fast so hygroskopisch wie Chlorcalcium. Die Trockenproben müssen deshalb gut verschlossen gewogen werden. Die von Ib erhaltene Trockenprobe wurde unter eine Glocke neben etwas Wasser gestellt: nach 20 Stunden war dieselbe ganz nass, als ob Wasser auf dieselbe bis zur vollständigen Durchfeuchtung getröpfelt worden wäre, und theilweise zerflossen; die Gewichtszunahme betrug 7,8 Proc. Nach 5 Tagen wog diese Probe nur um 5,4 Proc. mehr, als nach dem Trocknen, und war zu einer harten festen Masse erstarrt. Die getrocknete Maltose nimmt also an feuchter Luft ihr Krystallwasser rasch wieder auf. Ihrer ausserordentlichen Hygroskopicität wegen kann die Maltose nicht in bestimmten Mengen abgewogen werden; es wurde deshalb zu sämmtlichen Versuchen über Schwefelsäure getrocknete krystallwasserhaltige Maltose benutzt, welche sehr wenig hygroskopisch ist. Von den Präparaten I, II, III wurden Elementaranalysen ausgeführt und folgende Zahlen erhalten:

	Präp. I.		II.		III.		
	a.	b.	a.	b.	a.	b.	Berechnet.
C	40,04	39,96	39,92	39,95	40,02	39,90	40,00
H	6,70	6,72	6,64	6,73	6,66	6,71	6,67
O	53,26	53,32	53,44	53,32	53,32	53,39	53,33

Diese Zahlen passen ganz genau zu der von Schulze aufgestellten Formel: $C_{12}H_{11}O_{22} + H_2O$, alle Präparate enthielten, wie die Rechnung verlangt, 5 Proc. (gefunden 4,98 bis 5,03 Grm.) Krystallwasser; sonach kommt der wasserfreien Maltose die Rohrzuckerformel $C_{12}H_{11}O_{22}$ zu.

Wie schon erwähnt, stellt Märker für die Maltose eine

andere Formel auf. Aus den 5 Elementaranalysen Märker's, welche in der Kohlenstoffbestimmung Differenzen von 39,47—40,31 Proc. zeigen, sowie aus den 10 Krystallwasserbestimmungen, welche zwischen 4,99 und 6,88 schwankende Werthe ergaben, lässt sich überhaupt keine Formel — oder vielmehr eine sehr grosse Anzahl von solchen — herausrechnen. Märker gelangt auch nicht auf dem sonst üblichen Wege der Elementaranalyse, sondern durch anderweitige, den diastatischen Verzuckerungsprocess betreffende Beobachtungen und Erwägungen zur Formel $C_{18}H_{34}O_{17}$. Nach dieser Formel enthält die wasserfreie Maltose:

41,38% Kohlenstoff, 6,50% Wasserstoff, 52,12% Sauerstoff;

nach der O'Sullivan-Schulze'schen:

42,10% Kohlenstoff, 6,43% Wasserstoff, 51,47% Sauerstoff.

Um die Märker'sche Formel mit einem Krystallwassergehalt von 5 Proc. in Einklang bringen zu können, müsste man auf 2 Moleküle Maltose 3 Moleküle Wasser rechnen: $2C_{18}H_{34}O_{17} + 3H_2O$; nach letzter Formel würde die krystallisirte Maltose 4,92 Proc. Krystallwasser und 39,34 Proc. Kohlenstoff enthalten.

Es weicht aber die nach der Märker'schen Formel berechnete Zusammensetzung von der durch die Elementaranalyse gefundenen so stark ab, dass von ihrer Existenzberechtigung gar keine Rede sein kann, auch wenn dieselbe noch so gut mit den von Märker angeführten Stärkeverzuckerungsversuchen und theoretischen Erwägungen übereinstimmen sollte. Man wird für die Maltose die von O'Sullivan und E. Schulze aufgestellte Formel adoptiren und sich dazu bequemen müssen, anstatt die Maltoseformel nach einem für den diastatischen Vorgang angestellten Erklärungsversuch zu strecken, für den Verzuckerungsvorgang eine Erklärung zu finden, die mit jener Maltoseformel übereinstimmt, welche die Elementaranalyse ergeben hat. Von den Maltosepräparaten hat Dr. Meissl die Bestimmungen des specifischen Drehungsvermögens ausgeführt, und wird derselbe hierüber besonders berichten. Ich theile hier nur Folgendes kurz mit: Das specifische Drehungsvermögen der Maltose wird

durch die Concentration der Lösung wenig, stärker durch die Temperatur beeinflusst; bei einer Temperaturzunahme von 10° sinkt $[\alpha]D$ etwa um 1,5. Dubrunfaut's Angabe, sowie die von Musculus und v. Mering, die Maltose habe keine Birotation, bestätigte sich nicht: die Maltose zeigt Birotation, und zwar eine Birotation ganz eigenthümlicher Art. Das specifische Drehungsvermögen einer frisch bereiteten Lösung ist um etwa 18° schwächer als das einer Lösung, die einige Stunden gestanden hat; alle anderen Zuckerarten, die Birotation zeigen, verhalten sich bekanntlich umgekehrt. Sämmtliche Präparate zeigten bei 15° eine specifische Drehung für 20proc. Lösungen $[\alpha]D = 139{,}3$, welcher Werth von dem von Dubrunfaut, O'Sullivan (149,5 — 150,6), E. Schulze (149,5) und Musculus und Gruber (149) gefundenen Zahlen erheblich abweicht. In ihrem Verhalten zu alkalischer Kupferlösung zeigt die Maltose erhebliche Verschiedenheiten von den anderen Zuckerarten. Die betreffenden Titrirungsversuche wurden in der bekannten Weise ausgeführt. Anlangend die Zeit, welche nothwendig ist, um die Zersetzung zu beendigen, wurde ermittelt, dass die Dauer des Kochens beim Titriren wenigstens 3 Minuten betragen muss und dass eine Erhitzungsdauer von 4 Minuten für die Erreichung des genannten Zweckes völlige Sicherheit gewährt. Eine gleich lange Zeit wurde auch bei den gewichtsanalytischen Bestimmungen die Flüssigkeit im Kochen erhalten. Unter $^1/_2$- und 1proc. Lösungen sind auch hier solche zu verstehen, die 0,5 resp. 1 Grm. wasserfreie Substanz in 100 Ccm. enthalten; zur Darstellung derselben wurden 10,5263 resp. 5,2632 Grm. krystallwasserhaltige, über Schwefelsäure getrocknete Maltose zu 1 Liter gelöst. Nach den Titrirungsversuchen zersetzten 0,5 Grm. wasserfreie Maltose:

vom Präp.	I	in	1proc.	Lösung	64,2	Ccm.	Fehl.	Lösung unverdünnt,
„ „	II	„	1	„	„	64,1	„	„	„	„
„ „	III	„	1	„	„	64,2	„	„	„	„
„ „	III	„	$^1/_2$	„	„	64,8	„	„	„	„
„ „	III	„	1	„	„	67,5	„	„	„	+ 4 Vol. Wass.

Als zu einer gleichbleibenden Menge Fehling'scher Lösung wechselnde Menge Maltoselösung gesetzt wurden, waren erforderlich:

Fehling'sche Lösung.		Maltose-Lösung.			
100 Ccm.	unverdünnt	77,8 Ccm.	1proc.	= 0,778 Grm.	Präp. III.
100 „	„	154,5 „	½ „	= 0,7725 „	
100 „	+ 4 Vol. Wass.	74,0 „	1 „	= 0,7400 „	

Im Mittel kamen auf:

	100 wasserfreie Maltose Kupfer.	Auf 1 Aeq. Malt. Aeq. Kupfer.
Zuckerlösung 1proc. Fehl. Lösg. unverdünnt	113,14	6,09
„ ½ „ „ „ „	114,11	6,15
„ 1 „ „ „ + 4 Vol. Wass.	119,00	6,41

Auf gewichtsanalytischem Wege wurde gefunden, dass 0,5 Grm. wasserfreie Maltose mit der 1,1-, 2- und 3mal so grossen Menge Fehling'scher Lösung, als eben ausreichend gewesen wäre, erhitzt, reducirten:

			Auf 100 Malt.	Auf 1 Aeq.
70 Ccm. Fehl. Lösg. unverdünnt	0,5654	Kupfer.	113,08	6,09
128 „ „ „ „	0,5643	„	112,86	6,08
192 „ „ „ „	0,5649	„	112,98	6,09
74 „ „ „ + 4 Vol. Wass.	0,5923	„	118,46	6,39
74 „ „ „ + 4 „ „	0,5936	„	118,72	6,40
136 „ „ „ + 4 „ „	0,6045	„	120,90	6,52
136 „ „ „ + 4 „ „	0,6058	„	121,16	6,53

Hieraus lässt sich folgern:

1. Die Maltose hat von allen hier untersuchten Zuckerarten das kleinste Reductionsvermögen.

2. Sie zersetzt die alkalischen Kupferlösungen langsamer als Trauben- und Invertzucker und Lactose, aber doch schneller als der Milchzucker.

3. Die Concentration der angewandten Kupfer- und Zuckerlösung beeinflusst das Reductionsvermögen der Maltose in ähnlichem Maasse, wie das des Traubenzuckers, Invertzuckers und der Lactose, aber in umgekehrter Rich-

tung. Während das Reductionsvermögen der letztgenannten Zuckerarten für verdünnte Kupferlösungen kleiner ist, als für concentrirtere, nimmt die Reductionskraft der Maltose zu, wenn sie auf verdünntere Kupferlösung einwirkt.

4. Ueberschüssig einwirkende, unverdünnte Fehling'sche Lösung steigert das Reductionsvermögen der Maltose nicht. Die Maltose scheidet aus unverdünnter Fehling'scher Lösung genau dieselben Mengen Kupferoxydul aus, wenn sie auf eine eben ausreichende Menge Kupferlösung oder auf das 2- und 3fache der letzteren einwirkt. Bei Anwendung 4fach verdünnter Fehling'scher Lösung ändert sich dies: es tritt eine geringe, aber doch sehr deutliche Steigerung des Reductionsvermögens ein, wenn eine grössere Menge der 4fach verdünnten Kupferlösung auf die Maltose einwirkt. Man könnte annehmen, dass die letztgenannte Steigerung, sowie die Zunahme des Reductionsvermögens durch starke Verdünnung der Fehling'schen Lösung überhaupt, bedingt werde durch eine partielle Umwandlung der Maltose zu Traubenzucker, welcher stärker als Maltose reducirt und auch bei überschüssig einwirkender Kupferlösung eine Zunahme im Reductionsvermögen zeigt.

Die bemerkenswerthe Thatsache, dass die Maltose, im Gegensatz zu den anderen Zuckerarten, aus unverdünnter Fehling'scher Lösung — aber auch nur aus unverdünnter — ganz unabhängig von der Grösse des einwirkenden Kupferüberschusses gleiche Mengen Kupferoxyd reducirt, diese Thatsache bietet eine bequeme Grundlage für die gewichtsanalytische Bestimmung der Maltose. Man hat, wenn man annähernd 1proc. Maltoselösung benutzt, nur ein einziges Reductionsverhältniss zu beachten: 100 wasserfreie Maltose = 113 Kupfer; man braucht dann nur dafür besorgt zu sein, dass die unverdünnte Fehling'sche Lösung im Ueberschuss ist. Die Flüssigkeiten werden kalt gemischt, 4 Minuten im Sieden erhalten, und wird sonst wie beim Milchzucker etc. verfahren.[1])

[1]) Nachträgliche Bemerkung. Vor Kurzem haben Horace T. Brown und John Heron in den Ann. Chem. Pharm. 199, 165 eine

Das Reductionsverhältniss gegen alkalische Kupferlösung schwankt, wie bei anderen Zuckerarten, auch bei der Maltose. Wirkt unverdünnte Kupferlösung in einer Menge, die eben zersetzt werden kann (Titrirung), oder im Ueberschuss auf Maltose, die in 1proc. Lösung zu jener hinzugefügt wurde, so scheidet 1 Aeq. Maltose (342) 6,1 Aeq. Kupfer

Arbeit, benannt: Beiträge zur Geschichte der Stärke und der Verwandlungen derselben, veröffentlicht. Dieselben benutzten bei ihren Zuckerbestimmungen mittelst Fehling'scher Lösung die gewichtsanalytische Methode nach der alten Ausführungsweise und knüpfen hieran die Bemerkung: „Durch dieses Verfahren, zuckerartige, d. h. reducirende Substanzen zu bestimmen, lassen sich bei Beobachtung gehöriger Vorsicht überaus genaue und übereinstimmende Ergebnisse erzielen, und die neuerdings von Soxhlet ausgesprochene Verurtheilung des gravimetrischen Verfahrens ist durchaus unbegründet. Wir halten uns zu dieser Behauptung um so mehr berechtigt, als wir durch eine dreijährige Praxis die Zuverlässigkeit jener Methode zu erproben Gelegenheit hatten.“ Nachdem Brown und Heron im Verlaufe ihrer sehr ausführlichen Arbeit nicht dazu kommen mitzutheilen, worin denn die „gehörige Vorsicht“ besteht, und diese doch nicht darin gesucht werden kann, dass die Genannten das gesammelte Kupferoxydul zur Ueberführung in Oxyd einfach an der Luft glühen, was auch für minder Vorsichtige ein überwundener Standpunkt ist, und nachdem Scheibler, Märker, Ulbricht, Tollens, Rodewald, Allihn und Meissl die Richtigkeit meiner, die gewichtsanalytische Methode betreffenden Angaben vollständig bestätigt haben, — so wird in die Zuverlässigkeit der gedachten Methode doch wohl einigen Zweifel zu setzen erlaubt sein. Ohne bestimmte Thatsachen oder Beleganalysen anzuführen, berufen sich die Verf. auf nichts Anderes als auf ihre dreijährige Praxis. Die Angaben, der Invertzucker, der veränderte Milchzucker, die Galactose haben ein gleiches Reductionsvermögen wie der Traubenzucker, schienen durch eine dreissigjährige Praxis sichergestellt zu sein — und doch sind sie unrichtig! Würde sich die hier beleuchtete Bemerkung auf die Bestimmung der Maltose unter den oben angeführten Umständen beziehen, was aber nicht der Fall sein kann, da ausdrücklich von zuckerartigen Stoffen die Rede ist und die Verf. auch mit Traubenzucker gearbeitet haben, so würde selbstverständlich gegen die „erprobte Zuverlässigkeit“ nichts zu erinnern sein; in diesem Falle könnte aber von einer mir zugeschriebenen „durchaus unbegründeten Verurtheilung“ nicht die Rede sein, weil ich bisher über die Bestimmung der Maltose kein Wort veröffentlicht habe.

ab. Bei Anwendung 4fach verdünnter Fehling'scher Lösung in eben ausreichender Menge (Titrirung) steigt das Reductionsverhältniss auf 1:6,4, und wenn die Menge der solcher Art verdünnten Kupferlösung verdoppelt wird, auf 1:6,53.

O'Sullivan giebt das Reductionsverhältniss der Maltose zu 65—66 Proc., Schulze zu 66—67 Proc. und Märker zu 67,5 Proc. von dem des Traubenzuckers an. Da nach vorliegenden Versuchen

				Fehling'sche Lösung.	
0,5	Grm.	Traubenzucker	= 105,2	Ccm.	unverdünnt,
0,5	„	Maltose	= 64,2	„	„
0,5	„	Traubenzucker	= 101,1	„	+ 4 Volum Wasser,
0,5	„	Maltose	= 67,5	„	+ 4 Volum Wasser

reduciren, so beträgt in Bezug auf unverdünnte Fehling'sche Lösung das Reductionsvermögen der Maltose in 1proc. Lösung 61 Proc. und in Bezug auf 4fach verdünnte Fehling'sche Lösung 66,8 Proc. von dem des Traubenzuckers. Diese Verhältnisszahlen beziehen sich nur auf die durch maassanalytische Bestimmung erhaltenen Reductionswerthe; ein Vergleich der auf gewichtsanalytischem Wege, d. h. bei Einwirkung überschüssiger Kupferlösung erhaltenen Zahlen hätte keinen Sinn, da das Reductionsverhältniss der Maltose durch überschüssig einwirkende Kupferlösung nicht, beziehungsweise sehr wenig, das des Traubenzuckers immer aber sehr stark gesteigert wird.

Allgemeine Schlussfolgerungen und Verwerthung der Resultate für die Zwecke der Zuckerbestimmung.

Die vorstehend mitgetheilten Untersuchungen haben die beiden Hauptresultate ergeben: 1) Jede der untersuchten Zuckerarten — Invertzucker, Traubenzucker (Dextrose), Milchzucker, Lactose (Galactose) und Maltose — hat ein anderes Reductionsvermögen für alkalische Kupferlösungen. 2) Das Reductionsverhältniss zwischen Kupfer und Zucker ist kein constantes, sondern ein variables, abhängig a) von der Concentration der auf einander einwirkenden Lösungen, oder b) von der Menge des in der Lösung befindlichen Kupfers, oder, was die Regel ist, es wirken beide unter a) und b) genannten Factoren bestimmend auf das Reductionsverhältniss ein. Die nachfolgende Zusammenstellung der bei den einzelnen Zuckerarten erhaltenen Hauptresultate wird die Uebersicht erleichtern:

Traubenzucker: 0,5 Grm. in 1proc. Lösung = 105,2 Ccm. Fehling'sche Lösung unverdünnt,
0,5 Grm. in 1proc. Lösung = 101,1 Ccm. Fehling'sche Lösung + 4 Vol. Wasser.
Reductionsverhältniss = 1 : 10,52 — 1 : 10,11.

Verdünnung der Kupfer- und Zuckerlösung erniedrigt, Kupferüberschuss erhöht das Reductionsvermögen.

Invertzucker: 0,5 Grm. in 1proc. Lösung = 101,2 Ccm. Fehling'sche Lösung unverdünnt,
0,5 Grm. in 1proc. Lösung = 97,0 Ccm. Fehling'sche Lösung + 4 Volum Wasser.
Reductionsverhältniss = 1 : 10,12 — 1 : 9,70.

Verdünnung der Kupfer- und Zuckerlösung erniedrigt, Kupferüberschuss erhöht das Reductionsvermögen.

Milchzucker: 0,5 Grm. in 1proc. Lösung = 74 Ccm. Fehling'sche Lösung.
Reductionsverhältniss = 1 : 7,40.

Verdünnung der Kupfer- und Zuckerlösung hat keinen oder doch einen nur unmerklichen Einfluss auf das Re-

ductionsvermögen. Kupferüberschuss erhöht das Reductionsvermögen aber in viel geringerem Maasse, als bei Trauben- und Invertzucker.

Lactose: 0,5 Grm. in 1proc. Lösung = 98 Ccm. Fehling'sche Lösung unverdünnt,
0,5 Grm. in 1proc. Lösung = 94 Ccm. Fehling'sche Lösung + 4 Volum Wasser.
Reductionsverhältniss = 1:9,8 — 1:9,4.

Verdünnung der Kupfer- und Zuckerlösung erniedrigt das Reductionsvermögen der Lactose in demselben Grade, wie das des Trauben- und Invertzuckers. Kupferüberschuss erhöht das Reductionsvermögen derselben aber in etwas geringerem Maasse, wie das des Trauben- und Invertzuckers.

Lävulose: Für diese berechnen sich nach den für Invert- und Traubenzucker erhaltenen Zahlen:
0,5 Grm. in 1proc. Lösung = 97,2 Ccm. Fehling'sche Lösung unverdünnt,
0,5 Grm. in 1proc. Lösung = 93,0 Ccm. Fehling'sche Lösung + 4 Volum Wasser.
Reductionsverhältniss = 1:9,72 — 1:9,3.

Verdünnung und Kupferüberschuss jedenfalls wie bei Trauben- und Invertzucker wirkend. Wahrscheinlich ist das Reductionsvermögen der Lävulose dem der Lactose gleich.

Veränderter Milchzucker: Reductionsvermögen dem des Invertzuckers gleich (Rodewald).

Maltose: 0,5 Grm. in 1proc. Lösung = 64,2 Ccm. Fehling'sche Lösung unverdünnt,
0,5 Grm. in 1proc. Lösung = 67,5 Ccm. Fehling'sche Lösung + 4 Volum Wasser.
Reductionsverhältniss = 1:6,09 — 1:6,41.

Verdünnung der Kupfer- und Zuckerlösung erhöht das Reductionsvermögen. Kupferüberschuss ist bei Anwendung unverdünnter Fehling'scher Lösung ohne Einfluss auf das Reductionsvermögen. Kupferüberschuss erhöht bei starker Verdünnung in geringem Maasse das Reductionsvermögen.

Die allgemeine Annahme: 1 Aeq. Zucker reducire 10 Aeq. Kupferoxyd, ist, wie man sieht, durch Nichts begründet. Sie

ist ebenso unrichtig als die Angabe, dass Invertzucker, Lactose und veränderter Milchzucker das Reductionsvermögen des Traubenzuckers besitzen. Beim Titriren $^1/_2$—1proc. Traubenzuckerlösung mit Fehling'scher Lösung werden allerdings, wenn letztere mit dem 4fachen Volum Wasser verdünnt ist, für je 0,5 Grm. Traubenzucker 101 Ccm. Fehling'sche Lösung verbraucht, also fast eben so viel — ein Procent mehr — als dem Reductionsverhältniss von 1:10 entspricht. Angenommen, es würde genau die obigem Verhältniss entsprechende Menge verbraucht; lässt dies die allgemeine Schlussfolgerung zu: 1 Aeq. Traubenzucker reducirt 10 Aeq. Kupferoxyd? Mit nichten; bei 3facher anstatt 4facher Verdünnung wird man schon ein anderes Resultat erhalten; ein Resultat, welches mit dieser Annahme nicht mehr übereinstimmt. In noch höherem Grade wird sich dies zeigen, wenn man die Titrirungsversuche unterbricht und das Reductionsverhältniss feststellt, bevor alles Kupfer ausgeschieden ist. Man könnte, mit Ausserachtlassung oben erwähnter Differenz von 1 Proc., allenfalls sagen: Um aus Fehling'scher Lösung, welche mit 4 Vol. Wasser verdünnt ist, alles Kupferoxyd zu Kupferoxydul zu reduciren, ist auf 10 Aeq. Kupferoxyd 1 Aeq. Traubenzucker nöthig, welcher in $^1/_2$—1proc. Lösung zur Kupferlösung zugesetzt werden muss. Unter diesen ganz eng begrenzten Verhältnissen hätte die Annahme eines Reductionsverhältnisses von 1:10 Berechtigung, aber keine Geltung mehr, wenn die angeführte Concentration der Fehling'schen Lösung um nur 20 Proc. erhöht oder erniedrigt wird. Eine durch so geringfügige Abänderung der Concentrationsverhältnisse sich ändernde Grösse als den Ausdruck einer stöchiometrischen Gesetzmässigkeit zu betrachten, ist aber unzulässig. Man hat eine ganze Reihe von Verhältnisszahlen, die man erhält, je nachdem man verdünntere oder concentrirtere Lösungen verwendet, oder je kleiner oder grösser man den Ueberschuss der einen Flüssigkeit wählt. Eine von diesen vielen Verhältnisszahlen, die ganze oder runde Zahl ÷ 10 greift man heraus und stellt sie als den Ausdruck der stöchiometrischen Gesetzmässigkeit hin, nach welcher die Reaction vor sich geht, obwohl eine wie die andere der erhal-

tenen Zahlen hierzu gleiche Berechtigung hat. R. Ulbricht[1]), der mit Bezug auf vorliegenden Gegenstand zu fast gleichen Resultaten wie ich gekommen sein will, denkt hierüber in anderer Weise: „Damit ist freilich nicht gesagt, das von Fehling aufgestellte und von Neubauer bestätigte Verhältniss existire nicht, sondern, dass es sich — und zwar nicht allein nach dem Verdünnungsgrade, resp. nach der Grösse des Kupferüberschusses, sondern auch anderen Umständen gemäss — ändern kann.“ Mit derselben Berechtigung könnte man sagen: das Reductionsverhältniss von Traubenzucker zu Kupfer ist 1:10,5 Aeq., denn titrirt man unverdünnte Fehling'sche Lösung mit 1proc. Traubenzuckerlösung, so wird durch 1 Aeq. Traubenzucker 10,5 Aeq. Kupfer reducirt; dieses Verhältniss wird bei Verdünnung der Kupferlösung, oder bei Anwendung einer noch concentrirteren Kupferlösung, oder bei Einwirkung überschüssiger Kupferlösung allerdings ein ganz anderes; dies sind aber nur Abweichungen von dem normalen Verhältniss, gewissermaassen die Ausnahmen, während als Regel das Verhältniss von 1:10,5 zu betrachten ist. Man konnte dann mit Ulbricht sagen, die Thatsache, dass das Reductionsverhältniss mit der Concentration steigt und fällt, dass das Reductionsvermögen um 30 Proc. gesteigert werden kann, wenn ein entsprechender Kupferüberschuss auf den Zucker einwirkt, diese Thatsache „sagt freilich nicht, dass obiges Reductionsverhältniss 1:10,5 nicht existire, sondern nur dass es sich nach dem Verdünnungsgrade resp. nach der Grösse des Kupferüberschusses ändern kann“ etc. etc.

Das von Fehling für den Traubenzucker angegebene Reductionsverhältniss von 1:10 ist nichts weiter, als ein empirischer Titer für seine Kupferlösung, welcher Werth unter den von Fehling eingehaltenen Concentrationsverhältnissen — 1 Vol. Kupferlösung, 4 Vol. Wasser, $^1/_2$proc. Zuckerlösung — ganz zufällig mit dem genannten Aequivalentenverhältniss ziemlich genau übereinstimmt. Dieser nur für ganz bestimmte und eng begrenzte Verhältnisse gültige Wir-

[1]) Chem. Centralbl. 1878, 129.

kungswerth wurde durch eine Aequivalentverhältnisszahl benannt und letztere ganz allgemein als der Ausdruck für ein bestimmtes stöchiometrisches Verhältniss aufgefasst und bei der Berechnung von Zuckerbestimmungen benutzt. So titrirt beispielsweise Mohr die Fehling'sche Lösung unverdünnt mit 2proc. Traubenzuckerlösung und benutzt doch für die Berechnung das Reductionsverhältniss von 1:10, obwohl unter den angeführten Verhältnissen 1 Aeq. Traubenzucker mehr als 10,5 Aeq. Kupferoxyd zersetzt. Die missbräuchliche Interpretation des von Fehling für die verdünnte Kupferlösung gefundenen Wirkungswerthes führte auch zur Anwendung der gewichtsanalytischen Bestimmung des Zuckers mittelst alkalischer Kupferlösung. Nachdem ich die Unbrauchbarkeit dieser Methode, soweit sie unter den bisherigen Voraussetzungen ausgeführt wird, nachgewiesen habe, und nachdem Scheibler, Märker, Tollens, Rodewald, Allihn und auch Ulbricht meine diesbezüglichen Angaben bestätigt haben, halte ich eine weitere Erörterung dieses Punktes nicht für nothwendig. Wie unberechtigt die Annahme des bestimmten Reductionsverhältnisses von 1:10 für den Traubenzucker ist, und wie wenig die Grundlagen für diese Annahme einer experimentellen Kritik Stand zu halten vermögen, beweist auch die bisher unbestrittene Angabe, dass ebenso wie vom Traubenzucker auch vom Invertzucker 1 Aeq. erforderlich sei, um 10 Aeq. Kupferoxyd zu reduciren. Der Invertzucker hat aber, wie ich nachgewiesen habe, ein ganz anderes, und zwar ein um 4 Proc. niedrigeres Reductionsvermögen als der Traubenzucker. Was von dem einen gilt, kann also nicht von dem andern gelten, und doch wurde das eine ebenso behauptet wie das andere, und das eine ebenso oft bestätigt als das andere. Ja auch für die Lactose, deren Reductionsvermögen in Wirklichkeit um 8 Proc. niedriger ist, giebt Pasteur das gleiche Reductionsvermögen, wie für den Traubenzucker an. Die eingewurzelte falsche Vorstellung, die Menge des reducirten Kupferoxyds müsse zu der Zuckermenge in einem einfachen, durch runde Zahlen benennbaren Aequivalentenverhältniss stehen, hätte neuerdings durch die von Fudakowsky gemachte Mittheilung, dass 1 Aeq. Lactose 8 Aeq. Kupfer-

oxyd reducirt, befestigt werden können. Indess weicht dieser angebliche Reductionswerth von dem wirklichen so bedeutend ab (um wenigstens 16 Proc.), dass eine Bestätigung der Fudakowsky'schen Angabe von anderer Seite kaum zu erwarten gewesen wäre. Der Irrthum, den empirischen Wirkungswerth einer Kupferlösung als Ausdruck für ein einfaches stöchiometrisches Gesetz aufgefasst zu haben, richtete eine weitere Verwirrung an bei den Versuchen, das Reductionsvermögen des Milchzuckers zu finden. Rigaud, Städeler und Krause[1]), sowie Schiff[2]) fanden ein Reductionsverhältniss von 1:7, Bödecker 1:7,5, später $1:6^6/_7$.[3]) Fehling liess durch Marx das Reductionsverhältniss feststellen, welcher „immer über 7, zuweilen selbst 8 Aeq." fand. Die Differenz bei jenen, welche titrirten, rührte offenbar davon her, dass sie die langsamere Zersetzbarkeit des Milchzuckers nicht berücksichtigten; die Unregelmässigkeiten bei Marx erscheinen jetzt selbstverständlich, da man nun weiss, dass mit der Grösse des Kupferüberschusses das Reductionsvermögen sich ändert. Auffallend aber immerhin ist es, dass Rigaud, Staedeler und Krause, sowie Schiff ganz unabhängig von einander genau 7, Boedeker 7,5 Aeq. Kupfer auf 1 Aeq. Milchzucker fanden, obwohl doch keines von beiden richtig ist. Es lässt sich nicht verkennen, dass oben gekennzeichnete Voreingenommenheit auch hier von der Erkenntniss des Richtigen abgelenkt und auf die Versuchsanordnung, wie auf die Auslegung der erhaltenen Resultate Einfluss geübt hatte. Wenn ja für eine Zuckerart ein constantes Reductionsverhältniss aufgestellt werden könnte, so müsste es für den Milchzucker geschehen, dessen Reductionsvermögen am wenigsten veränderlich ist; und doch blieb es bisher unentschieden, welches die richtige Verhältnisszahl ist.

Was nun die Nutzanwendung der mitgetheilten Versuchsergebnisse und Folgerungen für die Bestimmung der Zuckerarten mittelst alkalischer Kupferlösung anbelangt, so

[1]) Gmelin-Kraut's Handbuch **4**, 665.
[2]) Ann. Chem. Pharm. **104**, 320.
[3]) Gmelin-Kraut, a. a. O.

ist leicht einzusehen, dass sowohl in der Ausführung der Methode, als der Berechnung der Resultate ein Abgehen von den bisherigen Gebräuchen dringlich erscheint. Die auf diese Methode der Zuckerbestimmung Bezug habenden Verhältnisse sind complicirtere geworden; da man nun weiss, dass jede Zuckerart ein anderes Reductionsvermögen hat, so kann man nach der Reductionswirkung einer Substanz nicht mehr so kurzhin den Gehalt an „Zucker" berechnen. Man wird zuerst die Natur des Zuckers ermittelt haben müssen, bevor man eins der verschiedenen Reductionsverhältnisse für die Berechnung wird benutzen können.

Als eine Methode von allgemeiner Anwendungsfähigkeit empfiehlt sich das maassanalytische Verfahren. Bei der Ausführung desselben hat man nun keinen Grund mehr, die Fehling'sche Lösung stark zu verdünnen und auf diese Weise sich in die Nothwendigkeit zu versetzen, mit kleinen Mengen — 10 Ccm. wie bisher gebräuchlich — zu arbeiten und die Erkennung der Endreaction durch Verdünnung zu erschweren, weil man auf das Reductionsverhältniss von 1:10 keine Rücksicht zu nehmen braucht, sondern nur den Wirkungswerth der Kupferflüssigkeit für eine bestimmte Concentration zu beachten hat. Betrachtet man das Verschwinden der blauen Farbe als Endreaction, so kann man nur annähernd richtige Resultate erhalten.[1]) Der Punkt, wo alles Kupfer ausgefällt ist, kann nur durch Prüfung der filtrirten Flüssigkeit auf Kupfer festgestellt werden; auf geringen Zuckerüberschuss zu prüfen geht nicht an, weil nur die Anwesenheit einer verhältnissmässig grossen Menge Zucker im Filtrate nachgewiesen werden kann. Man verwende wenigstens 50 Ccm. Fehling'sche Lösung für jeden Versuch und verfahre wie folgt:

[1]) Bei Titrirung diabetischer Harne wird man sich mit einer geringeren Genauigkeit begnügen müssen, weil man bei diesen nur bis zum Verschwinden der blauen Farbe gehen kann; das durch Kochen mit der Lauge gebildete Ammoniak — Einige meinen, es seien besondere Körper im diabetischen Harne enthalten, welche Kupferoxydul zu lösen vermögen — löst Kupferoxydul, so dass das Filtrat immer Kupferreaction zeigt.

25 Ccm. der Kupfervitriollösung — 34,639 Grm. in 500 Ccm. — mit dem gleichen Volum der Seignettesalz-Natronlauge — 173 Grm. Seignettesalz gelöst in 400 Ccm. Wasser und versetzt mit 100 Ccm. Natronlauge, enthaltend 500 Grm. Natronhydrat im Liter — gemischt, werden in einer tiefen Porzellanschale zum Kochen erhitzt, und von der Zuckerlösung portionenweise so lange hinzugesetzt, bis die Flüssigkeit nach dem entsprechend langen Aufkochen nicht mehr blau erscheint. Durch diese Vorprobe stellt man den Zuckergehalt der Lösung annähernd — etwa auf 10 Proc. der Gesammtmenge — fest; man verdünnt nun die Zuckerlösung so weit, dass sie 1 Proc. Zucker enthält. Die wahre Concentration wird dann 0,9 bis 1,1 sein, welche geringe Abweichung von der gewünschten Concentration auf das Resultat keinen Einfluss hat. Man erhitzt nun neuerdings 50 Ccm. Fehling'sche Lösung, ohne dieselbe mit Wasser zu verdünnen, mit einer dem vorhergehenden Versuche entsprechenden Menge der Zuckerlösung — wenn man mit Traubenzucker arbeitet, also mit etwa 23 Ccm. — so lange, als für die betreffende Zuckerart erforderlich (bei Trauben-Invertzucker, Lactose 2, bei Maltose 4, Milchzucker 6 Minuten) und giesst nun die ganze Flüssigkeit durch ein entsprechend grosses Faltenfilter; ist das Filtrat grün oder gut erkennbar grünlich, so ist eine weitere Prüfung auf Kupfer selbstverständlich überflüssig, ist es gelb, so kann noch immer Kupfer in demselben gelöst sein; um dieses zu erkennen, säuert man, wenn ungefähr ein Drittel der Flüssigkeit abfiltrirt ist, das Filtrat im Becherglase mit Essigsäure an und versetzt mit Blutlaugensalzlösung: dunkle Rothfärbung zeigt Anwesenheit grösserer Mengen, ein blasses Rosa nur Spuren von Kupfer an, verändert sich die Farbe nicht, so ist alles Kupfer ausgefällt. War Kupfer in Lösung, so nimmt man zu einem neuen Versuch eine grössere Menge der Zuckerlösung, und zwar giebt die Intensität der Kupferreaction hierfür einen Anhaltspunkt. Erwies sich beim ersten Versuch das Filtrat von Kupfer frei, so nimmt man 1 Ccm. Zuckerlösung weniger, etc. etc.

In der Anstellung solcher Versuche fährt man so lange

fort, bis zwei Versuche, in welchen nur um 0,1 Ccm. verschiedene Mengen Zuckerlösung angewendet wurden, Filtrate ergeben, von denen das eine kupferhaltig, das andere kupferfrei befunden wird. Die zwischen diesen beiden Mengen liegende Quantität Zuckerlösung kann als jene betrachtet werden, die gerade zur Zersetzung von 50 Ccm. Fehling'scher Lösung nothwendig ist. Ich habe in der Regel nie mehr als 5—6 solcher Versuche angestellt, um die richtige Menge zu finden. Als Beispiel für die Ausführung einer Traubenzuckerbestimmung diene folgende von mir ausgeführte Bestimmung. Von einem käuflichen Stärkezucker wurden 10 Grm. auf 250 Ccm. Lösung gebracht; von dieser Lösung waren 8 Ccm. erforderlich, um 50 Ccm. Fehling'sche Lösung so weit zu zersetzen, dass die blaue Farbe der Flüssigkeit verschwunden war. 50 Ccm. Fehling'sche Lösung = 23,75 Ccm., rund 24 Ccm. 1proc. Traubenzuckerlösung. 8 Ccm. der Zuckerlösung waren also auf 24 Ccm., oder 83,3 Ccm. auf 250 Ccm. aufzufüllen, um eine Lösung von annähernd 1 Proc. Gehalt an Traubenzucker zu erhalten; von dieser Lösung wurden zu 50 Ccm. Fehling'scher Lösung hinzugesetzt:

23,0	Ccm.;	Filtrat	blaugrün.			
24,0	„	„	grünlich.			
25,0	„	„	gelb;	keine	Kupferreaction.	
24,5	„	„	„	mit	Blutlaugensalz	dunkelroth.
24,7	„	„	„	„	„	hellroth.
24,8	„	„	„	„	„	keine Kupferreaction.

Mithin verbraucht 24,75 Ccm.

24,75 Ccm. der Zuckerlösung enthalten, da 50 Ccm. Fehling'sche Lösung durch 23,75 Ccm. 1proc. Traubenzuckerlösung (1 Grm. in 100 Ccm.) zersetzt werden, 0,2375 Grm. Traubenzucker; 250 Ccm. = 83,3 Ccm. ursprüngliche Lösung: 2,399 Grm. und 250 Ccm. ursprünglicher Lösung = 10 Grm. Substanz 7,20 Grm.; mithin enthält die angewandte Substanz 72,0 Proc. wasserfreien Traubenzucker. Selbstverständlich kann man sich in den meisten Fällen die zweifache Auffüllung, um die geeignete Concentration zu erhalten, ersparen, da man ja meistens den Zuckergehalt der

Substanz annähernd kennt und es genügt, die Concentration bis auf $^1/_4$ Proc. richtig zu haben.

Bei gefärbten Flüssigkeiten lässt sich der Kupfergehalt im Filtrat schwieriger durch die Blutlaugensalzprobe erkennen; die Schwefelwasserstoffreaction, an und für sich unempfindlicher, giebt noch schlechtere Resultate. In solchen Fällen habe ich folgendes Verfahren eingeschlagen, welches in stark gefärbten Flüssigkeiten ebenso scharf eine geringe Kupfermenge anzeigt, als die Blutlaugensalzprobe in farblosen Flüssigkeiten; nur ist es etwas umständlicher. Man kocht das Filtrat im Becherglase mit einigen Tropfen der Zuckerlösung etwa eine Minute und lässt 3—4 Minuten ruhig stehen; hierauf giesst man die Flüssigkeit aus dem Becherglase und wischt den Boden des letzteren mit einem Stück weissen Filterpapiers aus, das man um einen Glasstab gewickelt hat: war noch Kupfer in Lösung, so ist selbiges durch das Kochen mit Zuckerlösung als Kupferoxydul abgeschieden worden und färbt, da es sich während des kurzen Stehens zu Boden gesenkt hat, das Wischpapier roth. Grössere Mengen lassen sich schon durch den rothen Beschlag an Glaswand und Boden mit Leichtigkeit und Sicherheit erkennen. Mittelst dieser Reaction habe ich z. B. die Mengen des unzersetzten Zuckers in käuflicher Zuckercouleur bestimmt; eine Flüssigkeit, die wohl die gefärbteste und für die Erkennung einer Farbenreaction ungünstigste sein dürfte.

Auf die beschriebene Weise ausgeführt, giebt das Titriren mit Fehling'scher Lösung sehr genaue Resultate; wendet man 100 Ccm. Fehling'sche Lösung zu jedem Versuche an, so weichen, wenn der Berechnung der richtige Reductionswerth zu Grunde gelegt wird, die gefundenen von den berechneten Mengen in der Regel nicht mehr als um $\pm$ 0,2 Proc. ab (statt 100 99,8—100,2). Zur Darstellung der Kupferlösung mit richtigem Kupfergehalt kann man ruhig Kupfervitriol benutzen, und zwar genügt es, den sogenannten chemisch reinen Kupfervitriol des Handels einmal umzukrystallisiren, indem man die heiss gesättigte und filtrirte Lösung kalt rührt; das zwischen Filterpapier trocken gepresste Krystallmehl, 24 Stunden in dünner Schicht an einem trocknen

Orte ausgebreitet, hat dann den richtigen Wassergehalt. Selbstverständlich ist eine besondere Titerstellung mit einem reinen Zucker empfehlenswerth.

Auf die angegebene Art lässt sich ein reducirender Zucker neben einem Körper, der nach längerer Einwirkung ebenfalls die Fehling'sche Lösung reducirt, fast ebenso genau bestimmen, als für sich allein. So z. B. Trauben- oder Invertzucker neben Rohrzucker. Von einer Lösung, die in 100 Ccm. 1 Grm. Invertzucker und 25 Grm. Rohrzucker enthielt, wurden anstatt der berechneten 49,4 Ccm. 49,2 Ccm. für 100 Ccm. Fehling'sche Lösung verbraucht. Diese Genauigkeit wird erreicht, weil beide Flüssigkeiten nur ganz kurz auf einander einwirken, und weil das Kupfer durch den rasch reducirenden Invertzucker früher aus der Lösung geschafft wird, als die Wirkung des Rohrzuckers beginnt. Anders verhält sich dies selbstverständlich, wenn man die Zuckerlösung portionenweise zufliessen lässt, so dass nach der Zersetzung des Invertzuckers der Rohrzucker immer noch mit einer kupferreichen Flüssigkeit in Berührung ist. Auch bei der gewichtsanalytischen Bestimmung des Invertzuckers neben Rohrzucker findet eine stärkere Kupferausscheidung statt, als der anwesenden Invertzuckermenge entspricht, weil nach der Zersetzung des Invertzuckers noch immer Kupfer vorhanden ist, welches durch die Zersetzungsproducte des Rohrzuckers reducirt werden kann, und zwar wird dann noch um so mehr Kupfer reducirt werden, je mehr Kupfer sich noch in Lösung befindet, und je mehr Rohrzucker bez. je mehr Zersetzungsproducte desselben vorhanden sind. Demgemäss kann man bei der gewichtsanalytischen Bestimmung des Invertzuckers neben Rohrzucker nicht einfach nach der von Märker vorgeschlagenen Methode verfahren und verschiedene Verhältnisszahlen benutzen, die für reinen Invertzucker gefunden wurden, sondern man muss solche Verhältnisszahlen der Berechnung zu Grunde legen, welche für verschiedenartige Gemische von Rohr- und Invertzucker gefunden wurden. Dr. Meissl hat in hiesigem Laboratorium eine solche Tabelle auf Grund von Versuchen, die mit Zuckergemischen von wechselndem Rohr- und Invert-

zuckergehalt angestellt wurden, verfasst und veröffentlicht[1]); mit Hülfe dieser wird sich auch auf gewichtsanalytischem Wege die Bestimmung des Invertzuckers neben Rohrzucker mit genügender Genauigkeit ausführen lassen. Im Allgemeinen wird man immer die Eigenthümlichkeiten der verschiedenen Zuckerarten bei deren Bestimmung im Auge behalten müssen: die zur Zersetzung des Zuckers erforderliche Erhitzungsdauer, das verschiedene Verhalten gegen Concentrationsunterschiede und die Wirkung des Kupferüberschusses.

II. Das Verhalten der Zuckerarten zu alkalischen Quecksilberlösungen.

Auf Veranlassung Liebig's arbeitete K. Knapp[2]) eine Methode der Zuckerbestimmung aus, welche sich auf die Reducirbarkeit einer alkalischen Cyanquecksilberlösung gründet. Diese Methode wurde von Liebig bei seiner Gährungsarbeit mehrfach benutzt und hat namentlich in letzterer Zeit Worm Müller[3]) die Brauchbarkeit dieser Methode betont und die Einführung derselben in die zoochemische Analyse anempfohlen.

Knapp schreibt vor: 10 Grm. reines trocknes Cyanquecksilber werden in Wasser gelöst, 100 Ccm. Natronlauge von 1,145 spec. Gew. hinzugefügt und auf 1000 Ccm. aufgefüllt. Man bringt 40 Ccm. der Lösung zum Sieden und lässt $^1/_2$proc. Zuckerlösung so lange hinzufliessen, bis alles Quecksilber ausgefällt ist. Letzteren Punkt ermittelt man, indem man von Zeit zu Zeit einen Tropfen aus der Flüssigkeit herausnimmt, denselben auf einen Streifen schwedischen Filtrirpapiers bringt und einen Schwefelammoniumtropfen an einem Glasstabe dicht über den Fleck $^1/_2$ Minute lang hält; derselbe färbt sich braun, später bildet sich nur ein hellbrauner Ring, der nur deutlich erkannt werden kann, wenn man den transparenten Fleck gegen das Fenster hält.

[1]) Zeitschr. d. Ver. f. Rübenzuckerindustrie 1879, Novemberheft.
[2]) Ann. Chem. Pharm. **154**, 252.
[3]) Pflüger's Archiv **16**, 567.

Zuletzt bleibt, wenn die Titrirung beendigt ist, der Fleck durch Schwefelammoniumdampf völlig unverändert. Durch eine Reihe von Versuchen stellte Knapp fest, dass 400 Mgrm. Cyanquecksilber durch 40 Mgrm. wasserfreien Traubenzucker reducirt werden; für 100 Ccm. Knapp'sche Lösung werden also 250 Mgrm. Traubenzucker verbraucht.

Lenssen[1]) prüfte die Knapp'sche Methode und erhielt mit dieser ganz genau dieselben Resultate wie mit Fehling'scher Lösung. Lenssen bediente sich jedoch einer anderen Endreaction: er filtrirte ab und prüfte das mit Essigsäure angesäuerte Filtrat im Reagensglase mit Schwefelwasserstoff; „man finde so die Endreaction mit grösserer Sicherheit und Beruhigung." M. Pillitz[2]) prüfte in Neubauer's Laboratorium gleichfalls die Knapp'sche Methode. In einer Lösung, die 8,422 Grm. Invertzucker im Liter enthielt, fand derselbe mit Fehling'scher Lösung 8,62 Grm., nach Knapp 8,77 Grm. Hieraus sei ersichtlich, „dass die Knapp'sche mit der Fehling'schen übereinstimmende Resultate liefert." „Beim Titriren verschiedenen Traubenmostes zeigte sich, dass die Fehling'sche und Knapp'sche Methode schöne Uebereinstimmung erzielten." In vielen Fällen stellten sich aber beträchtliche Differenzen ein. Wenn ein Most gleich nach dem Keltern untersucht wurde, erhielt Pillitz mit beiden Methoden gleiche Resultate; mit einige Tage gestandenem, aber noch nicht gährendem Moste ergaben sich beträchtliche Differenzen, z. B. nach Knapp 10,2 Proc., nach Fehling 13,59, — nach Knapp 16,34, nach Fehling 13,59 Proc. Pillitz überzeugte sich von noch gelöstem Quecksilber, indem er einen Tropfen der Flüssigkeit auf Filtrirpapier brachte und den transparenten Fleck zuerst vom Dampfe rauchender Salzsäure und dann von Schwefelwasserstoff durchziehen liess; die Quecksilberreaction trete momentan ein und sei mindestens ebenso empfindlich, als die Knapp'sche Schwefelammoniumreaction. Worm Müller bediente sich gleichfalls der von Pillitz angegebenen Endreaction. Nach 26

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. **9**, 453.
[2]) Das. **10**, 456.

26 mit diabetischen Harnen nach Fehling's und Knapp's Methode ausgeführten Zuckerbestimmungen sagt Worm Müller: „Die Uebereinstimmung zwischen den gefundenen Werthen ist augenfällig" und weiter: „die beiden Methoden sind von gleicher Genauigkeit."

P. Brumme hat die Knapp'sche Methode mit Hülfe der sehr empfindlichen, von R. Sachsse[1]) angegebenen Endreaction — Prüfung mit alkalischer Zinnoxydullösung — gleichfalls geprüft und gefunden, dass dieselbe Zuckermenge, welche in Portionen von je 5 Ccm. der Quecksilberlösung allmählich zugesetzt, diese noch nicht reducirt hatte, sofort und auf einmal zugesetzt im Stande war, die Reduction vollkommen zu bewirken; eine Unregelmässigkeit, welche die Brauchbarkeit dieser Methode wesentlich beeinträchtigt. R. Sachsse[2]) empfahl darauf hin eine andere Quecksilbersalzlösung, welche die angeführten Uebelstände nicht zeigen soll. 18 Grm. reines und trocknes Jodquecksilber werden mit Hilfe von 25 Grm. Jodkalium, in Wasser gelöst, 80 Grm. Aetzkali in Wasser gelöst, hinzugefügt und auf 1000 Ccm. gebracht. Zur Erkennung der Endreaction verwendet Sachsse eine alkalische Zinnoxydullösung, welche man durch Uebersättigung einer Lösung von käuflichem Zinnchlorür mit Aetzkali bereitet. Man verfährt sonst wie bei der Ausführung der Knapp'schen Methode, indem man das Fortschreiten der Reduction an einigen Tropfen, die man aus der Flüssigkeit gehoben und mit der Zinnlösung versetzt hat, beobachtet; anfangs entsteht eine schwarze Fällung, schliesslich eine leichte Bräunung; wenn alles Quecksilber ausgefällt ist, bleibt die Farbe unverändert. In den von mir ausgeführten Versuchen wurde die Knapp'sche und Sachsse'sche Lösung genau nach Vorschrift bereitet: zu ersterer chemisch reines, völlig weisses Cyanquecksilber des Handels, das unter der Luftpumpe getrocknet war, zu letzterer Jodquecksilber, welches durch Fällung einer Sublimatlösung mit Jodkalium dargestellt und bei 100° getrocknet war, verwendet. Alle später

[1]) Sachsse, Farbstoffe, Kohlehydrate u. Proteïnsubst. Leipz. 1877.
[2]) Sachsse, Farbstoffe etc. Leipzig 1877.

noch zu beschreibenden Versuche sind mit derselben Sachsse'schen und Knapp'schen Lösung, von welcher je auf einmal 10 Liter bereitet und gemischt wurden, ausgeführt. Zuerst wurde die Empfindlichkeit der von Knapp, Pillitz, Lenssen und Sachsse empfohlenen Quecksilberreaction geprüft. Zu 1 Liter Wasser wurden verschiedene Mengen von Sachsse'scher und Knapp'scher Lösung gesetzt und mit diesen verdünnten Flüssigkeiten Proben angestellt. Die Quecksilberreaction trat eben bemerkbar, aber unzweifelhaft deutlich ein, wenn zu 1 Liter Wasser hinzugesetzt wurden:

3,0 Ccm. Sachsse'sche Lösung; zu 5 Ccm. Flüssigkeit im Porzellanschälchen: Zinnlösung: Bräunung.

4,0 „ Sachsse'sche Lösung; zu 5 Ccm. Flüssigkeit im Porzellanschälchen: verdünntes Schwefelammon: Bräunung bei Zusatz von überschüssigem Schwefelammon verschwindend.

4,02 „ Knapp'sche Lösung; zu 5 Ccm. Flüssigkeit im Porcellanschälchen: verdünntes Schwefelammon: Bräunung.

4,0 „ Sachsse'sche Lösung; Essigsäure, Schwefelwasserstoff: Bräunung.

4,0 „ Knapp'sche Lösung; Essigsäure, Schwefelwasserstoff: Bräunung.

6,0 „ Knapp'sche Lösung; Zinnlösung: Graufärbung.

5,0 „ Knapp; Tropfen auf schwedisches Filtrirpapier, darüber Schwefelammontropfen ½ Minute gehalten, eben bemerkbar bräunlicher Ring.

5,0 „ Knapp; Tropfen auf Filterpapier zuerst mit Dämpfen rauchender Salzsäure, dann mit Schwefelwasserstoff: wie oben.

Die Knapp'sche Lösung enthält 7,9365 Grm., die Sachsse'sche 7,9295 Grm. Quecksilber im Liter; 100 Ccm. der Sachsse'schen Lösung sind = 100,1 Ccm. Knapp'sche Lösung; beide enthalten also fast genau die gleiche Quecksilbermenge. In ihrem Verhalten zum Zinnreagens zeigen sie eine etwas verschiedene Empfindlichkeit; von Sachsse'scher Lösung werden geringere Mengen angezeigt, weil das Quecksilber braun und schwammig gefällt wird; während aus Knapp'scher das Quecksilber dichter abgeschieden, die Flüssigkeit nur grau färbt. Die empfindlichste Reaction auf die Jodquecksilberlösung ist die Sachsse'sche mit Zinnlösung; dann folgen die Reaction mit Schwefelammon und die mit Schwefelwasserstoff in essigsaurer Lösung, welche an den

Flüssigkeiten selbst angestellt werden. (Knapp'sche und Sachsse'sche Lösung verhalten sich hier gleich.) Schwefelammon ist nicht empfehlenswerth wegen der Löslichkeit des Schwefelquecksilbers im gebildeten überschüssigen Schwefelnatrium. Am unempfindlichsten sind, wie leicht vorauszusehen, die von Knapp und Pillitz empfohlene Tüpfelprobe auf Filterpapier. Schon hieraus wird man ersehen, dass man nach der Quecksilbermethode verschiedene Resultate erhalten wird, je nachdem man die Prüfung auf Quecksilber mit den Flüssigkeiten selbst vornimmt — die Wahl der einen oder der anderen wird keinen grossen Unterschied bedingen —, oder aber mit benetztem Filtrirpapier ausführt. Zu den genannten beiden alkalischen Quecksilberlösungen verhielten sich die verschiedenen Zuckerarten wie folgt:

Traubenzucker. Zu den Versuchen wurden angewendet $^1/_2$- und 1proc. Lösungen von Präp. I (einmal aus Methylalkohol umkrystallisirt).

1) Allmählicher Zusatz der Zuckerlösung; nach jedesmaligem Zusatz zwei Minuten gekocht. Dem eigentlichen Versuch ging ein Orientirungsversuch voraus. 100 Ccm. Knapp'sche Lösung; dazu 10, 10, 5, 5, 5, 5, 1 = 41 Ccm. Die Knapp'sche Tropfenprobe auf Filtrirpapier zeigt noch gut erkennbar Quecksilber; auf weiteren Zusatz von 1 Ccm. Zuckerlösung lässt sich auf diese Weise kein Quecksilber nachweisen. Endreaction zwischen 41 und 42 Ccm.; 100 Ccm. Knapp **0,205** bis **0,210** Grm. Traubenzucker. Der Versuch wird weiter fortgeführt, indem je 1 Ccm. Zuckerlösung zugesest wird. Endreaction mit Zinnlösung zwischen 43 und 44 Ccm. Demnach:

100 Ccm. Knapp = **0,215** bis **0,220** Grm. Traubenzucker.

2) 100 Ccm. Knapp; dazu (jedesmal 1 Minute gekocht) 5, 5, 5, 5, 5, 5, 5, 5, 1, 1, 1 Ccm. Zuckerlösung. Endreaction nach Knapp'schem Verfahren zwischen 42 und 43 Ccm.

100 Ccm. Knapp = **0,210** bis **0,215** Grm. Traubenzucker.

3) Der Versuch fortgesetzt mit Zusätzen von je 1 Ccm. Endreaction mit Zinnlösung — beobachtet an einigen Tropfen herausgehobener Flüssigkeit; gegen das Ende, wenn an kleinen Flüssigkeitsmengen die Farbenveränderung undeutlich war, wurde an etwa 5 Ccm. geprüft — zwischen 45 und 46 Ccm.

100 Ccm. Knapp = **0,225** bis **0,230** Grm. Traubenzucker.

4) Zu je 100 Ccm. Knapp'scher Lösung wurden verschiedene Mengen Zuckerlösung auf einmal hinzugefügt, 2 Minuten gekocht und

in derselben Weise wie bei Fehling'scher Lösung verfahren. Ich führe hier nur die entscheidenden Versuche an:

38,0 Ccm. Zuckerlösung; Schwefelammon erzeugt einen eben noch sichtbaren Rand auf dem genässten Filterpapier.

38,4 „ „ Schwefelammon verändert den transparenten Fleck nicht.

Endreaction zwischen 38,0 und 38,4, engere Einschränkung wegen Undeutlichkeit der Reaction nicht möglich.

100 Ccm. Knapp = **0,191** Grm. Traubenzucker.

5) Verfahren wie bei 3), nur wurde zur Hervorbringung der Endreaction die alkalische Zinnlösung benutzt:

100 Ccm. Knapp mit 40,3 Ccm. Zuckerlösung; deutliche Reaction.

100 „ „ „ 40,5 „ „ keine Quecksilberreaction.

Endreaction bei 40,4 Ccm.

100 Ccm. Knapp = **0,202** Grm. Traubenzucker.

6) Nachdem das Resultat von Versuch 4) bekannt war, wurden, anstatt 38,2 Ccm. auf einmal zuzusetzen, nur 37 Ccm. auf einmal, dann 1 Ccm. und weiter je 0,2 Ccm. hinzugefügt; Prüfung auf Quecksilber nach Knapp mit benetztem Papier. Endreaction zwischen 38,4 und 38,8; demnach

100 Knapp 38,6 Ccm. Zuckerlösung = **0,193** Grm. Traubenzucker.

7) Versuchsanordnung wie bei 6), Anwendung der Zinnlösung. 39 Ccm. Zuckerlösung auf einmal, dann 1 Ccm., weiter je 0,2 Ccm.; Endreaction zwischen 40,6 und 40,8; demnach

100 Knapp 40,7 Ccm. Zuckerlösung = **0,2035** Grm. Traubenzucker.

8) Mit 1proc. Traubenzuckerlösung genau so wie Versuch 5) ausgeführt (Reihe von Einzelversuchen, in denen die ganze Zuckermenge auf einmal zugesetzt wurde; Quecksilberreaction mit Zinnlösung. Endreaction zwischen 20,0 und 20,2 Ccm., mithin

100 Knapp = **0,201** Grm. Traubenzucker in 1proc. Lösung.

Aus diesen Versuchen ist zu folgern:

Die Beobachtung Brumme's, nach welcher man andere Resultate erhält, wenn man zur Knapp'schen Lösung die Zuckerlösung in verschiedenen Portionen setzt, als wenn man den Zuckerzusatz auf einmal bewirkt, ist richtig. Bei einem allmählichen Zusatz in gebrochenen Antheilen wird zur Reduction eines Volums Knapp'scher Lösung mehr Zucker verbraucht, als wenn der Zuckerzusatz auf einmal erfolgt, und zwar um so mehr (Versuch 2 gegen 1 und 6, 7 gegen 1 und 2), in je mehr Portionen der Zusatz erfolgt, so dass

der Mehrverbrauch bis an 12 Proc. betragen kann. Bedient man sich einer empfindlicheren Reaction, als Knapp sie anempfohlen, so erhält man gleichfalls andere Resultate, als bei Verwendung der letzteren. Die Differenz beträgt 5—6 Proc. zwischen Versuchen, in welchen man die Knapp'sche Fleckmethode einerseits und die Sachsse'sche Prüfungsart mit Zinnlösung andererseits anwendet. Ein eben solches Verhältniss muss bestehen zwischen Versuchen, in welchen die Knapp'sche oder Pillitz'sche Reaction, welche beide gleich empfindlich oder vielmehr unempfindlich sind, und solchen, in denen die Lenssen'sche (Prüfung der angesäuerten Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff) zur Anwendung kommt. Man erhält nur genaue und übereinstimmende Resultate, wenn man die ganze Zuckerlösung auf einmal zusetzt, nach genügendem Kochen — 2 bis 3 Minuten — die Flüssigkeit auf Quecksilber prüft und in der Anstellung neuer Versuche mit neuen Pôrtionen der Quecksilberlösung und grösseren oder kleineren Quantitäten Zuckerlösung so lange fortfährt, bis man in zwei Versuchen, bei wenig differirenden Zuckermengen, einmal eine eben noch quecksilberhaltige, das andere Mal eine quecksilberfreie Flüssigkeit gefunden hat. Auf die Weise verbraucht man zur Reduction einer bestimmten Menge Quecksilberlösung immer dieselbe Zuckermenge; bei Anwendung der alkalischen Zinnlösung zur Hervorbringung der Quecksilberreaction wurden in oft wiederholten Versuchen immer zwischen 0,200—0,202 Grm. Traubenzucker für 100 Ccm. Knapp'scher Lösung verbraucht.

Aus Versuch 8 ergiebt sich, dass 1proc. Zuckerlösungen dieselben Resultate ergeben, wie $^1/_2$procentige. Das Arbeiten mit $^1/_2$proc. Lösungen dürfte jedoch genauere Resultate liefern, namentlich wenn man nur mit 50 Ccm. Knapp'scher Lösung arbeitet. Aus allen Versuchen geht das eine sehr bemerkenswerthe Resultat hervor, dass der von Knapp angegebene Wirkungswerth seiner Lösung ganz und gar unrichtig ist. Nach Knapp sollen 400 Mgrm. Cyanquecksilber durch 100 Mgrm. wasserfreien Traubenzucker oder 100 Ccm. der nach seiner Vorschrift bereiteten Lösung durch 250 Mgrm. Traubenzucker reducirt werden. Diese

Zahl wurde in keinem Versuche erreicht. Bei Benutzung der von Knapp angegebenen Endreaction entsprechen in jenem Versuch, in welchem die Zuckerlösung in 11 Portionen zugesetzt wurde, 100 Ccm. Knapp'sche Lösung 210—215 Mgrm. Traubenzucker; dieser Versuch war absichtlich in die Länge gezogen, und einem wirklichen Titrirversuch insofern wenig ähnlich, als man den Zuckergehalt der zu untersuchenden Substanz doch so weit kennen muss, um annähernd eine $^1/_2$proc. Lösung herzustellen, dann aber doch eine grössere Menge auf einmal zufliessen lassen wird. Auch wird sich wohl Niemand mit einem Versuch begnügen, sondern man wird in einem zweiten Versuche eine grössere Menge der Zuckerflüssigkeit auf einmal zusetzen, und schliesslich von Ccm. zu Ccm., resp. 0,2 oder 0,1 Ccm. fortschreiten, dann aber ein Resultat erhalten, welches dem bei einmaligem Zusatz sich ergebenden sehr nahe kommt, nämlich für 100 Ccm. Knapp'sche Lösung 200 Mgrm. Traubenzucker. Titrirt man die Knapp'sche Lösung mit einer Auflösung von reinem Traubenzucker, unter Anwendung der von Knapp benutzten Quecksilberprüfungsmethode und nach den allgemeinen Regeln der Maassanalyse, so findet man, dass zur Reduction von 100 Ccm. Knapp'scher Lösung nicht mehr als 193, höchstens 200 Mgrm. Traubenzucker nothwendig sind, während Knapp 250 Mgrm. verbrauchte. Es hält nicht schwer, den Grund zu finden, warum Knapp zu einem ganz unrichtigen Resultat gelangte. Knapp benutzte zur Titerstellung einen hochgradig verunreinigten Traubenzucker. Nach seiner Angabe „wurde käuflicher Traubenzucker bei 100° getrocknet, dann durch langes Kochen absoluter Alkohol damit gesättigt und die Krystalle, die sich beim Erkalten ausschieden, zur Titerstellung verwandt.“ Man vergleiche hiermit folgende Angaben von R. Sachsse[1]), welcher mit einem auf folgende Weise hergestellten Präparat operirte: „sogenannter chemisch reiner Traubenzucker des Handels wurde mit absolutem Alkohol ausgewaschen und entwässert und zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisirt; von

[1]) Chem. Centralbl. 1877, 471.

dieser Substanz reducirten 150,1 Mgrm. 40 Ccm. der Sachsse'schen Quecksilberlösung; von Traubenzucker, der nach dem Schwarz'schen Verfahren dargestellt war, wurden für die gleiche Mengen Quecksilberlösung 134,2 Mgrm. verbraucht; das aus sogenanntem chemisch reinen Traubenzucker durch zweimalige Umkrystallisation erhaltene Präparat hatte also ein um 10 Proc. geringeres Reductionsvermögen, als das durch Inversion mit Rohrzucker dargestellte Product. Hiernach wird leicht zu beurtheilen sein, welchen Reinheitsgrad das von Knapp aus käuflichem Traubenzucker durch einmaliges Umkrystallisiren erhaltene Präparat gehabt haben kann und auf welch' sicherer Grundlage die Knapp'sche Zuckerbestimmungsmethode beruhte. Wer mit reinem Traubenzucker, hergestellt nach dem von mir angegebenen Verfahren, arbeitet, wird sich leicht davon überzeugen, dass der Titer der Knapp'schen Lösung in Wirklichkeit um wenigstens 25 Proc. niedriger ist, als Knapp angiebt, und dass man unmöglich nach Knapp und Fehling mit dem bisher als richtig angenommenen Wirkungswerth beider Lösungen übereinstimmende Resultate erhalten kann, wie dies von Lenssen, Pillitz, Worm Müller und Knapp selbst angegeben wird. Zur Beurtheilung der Sachsse'schen Quecksilbermethode diene das Ergebniss folgender Versuche:

1) 100 Ccm. Sachsse; dazu 10, 10, 10, 10, 5, 5, 2, 2, 1, 0,4 Ccm. ½ proc. Traubenzuckerlösung nach jedem Versuch 2 Minuten im Kochen erhalten; Endreaction zwischen 55 und 55,4; 100 Sachsse = **0,276** Grm. Traubenzucker.

Derselbe Versuch in der gleichen Weise wiederholt, nur wurde jedesmal 1 Minute lang gekocht: Endreaction zwischen 55,4 und 55,8; 100 Sachsse = **0,278** Grm. Traubenzucker.

(Zum Quecksilbernachweis wurde die Zinnlösung benutzt, die Farbenveränderung an herausgehobenen Tropfen, und wenn diese gegen das Ende hin sich nur noch schwach färbten, an 5 Ccm. herausgehobener Flüssigkeit im Porzellanschälchen geprüft.)

2) Zu je 100 Ccm. Sachsse'scher Lösung verschiedene Mengen Zuckerlösungen auf einmal hinzugefügt, 2—3 Minuten gekocht und wie bei den Versuchen mit Fehling'scher Lösung durch Einzelversuche der Punkt festgestellt, wo alles Quecksilber ausgefällt war. Ende zwischen 64,9 und 65,1; 100 Sachsse = **0,325** Grm. in ½ proc. Lösung. Eine Wiederholung des Versuches gab dasselbe Resultat.

3) Wie Versuch 2); angewendet 1proc. Traubenzuckerlösung. Ende zwischen 33,0 und 33,1; 100 Sachsse = **0,3305** Grm. in 1proc. Lösung.

Nach diesen Versuchen hat auch die Sachsse'sche Lösung den Nachtheil, dass Titrirungen mit allmählichem und unterbrochenem Zufliessenlassen der Zuckerlösung andere Resultate ergeben, als wenn der Zusatz auf einmal erfolgt. Doch ist hier die Wirkung des allmählichen gegenüber der des einmaligen Zusatzes eine andere als bei der Knapp'schen Lösung. Bei letzterer wird, wenn der Zusatz allmählich erfolgt, zur Reduction mehr Zucker, bei der Sachsse'schen weniger verbraucht. Man wird demnach bei der Ausführung der Zuckerbestimmungen die Titrirung mit unterbrochenem Zusatz der Zuckerlösung nur als Vorprobe benutzen dürfen, und bei den eigentlichen Bestimmungen die ganze Lösung auf einmal zusetzen müssen, und wenn die Flüssigkeit nach beendigter Zersetzung noch quecksilberhaltig ist, neue Versuche so lange ausführen müssen, bis man die zur Reduction eben ausreichende Zuckermenge gefunden hat. Beim Titriren mit Knapp'scher Lösung wird man nach dem Ergebniss der Vorprobe weniger, bei Anwendung der Sachsse'schen Lösung mehr Traubenzuckerlösung zusetzen müssen, wenn man mit der Ausführung der eigentlichen Versuche beginnt. Während bei der Titrirung mit Knapp'scher Lösung $^1/_2$- und 1proc. Zuckerlösungen das gleiche Resultat ergeben, wirkt eine Concentrationsänderung in der Zuckerlösung auf den Titer der Sachsse'schen Lösung; denn zur Reduction von 100 Ccm. Sachsse'scher Lösung sind 325 Mgrm. Traubenzucker in $^1/_2$proc. und 330,5 Mgrm. in 1proc. Lösung erforderlich, was bei Zuckerbestimmungen nach dieser Methode zu berücksichtigen sein wird.

Es ist auffallend, dass die Knapp'sche und Sachsse'sche Lösung, die fast genau denselben Quecksilbergehalt haben, zur Reduction doch ganz verschiedene Mengen Traubenzucker erfordern; denn es verbrauchen in 1proc. Lösung 100 Ccm. Knapp = 201 Mgrm., 100 Sachsse = 350,5 Mgrm. Traubenzucker, es verhalten sich beide Zuckermengen wie 100:164. Nun ist allerdings der Alkaligehalt in beiden

Lösungen ein sehr verschiedener; denn die Knapp'sche enthält in 100 Ccm. rund 1,5 Grm. Aetznatron, die Sachsse'sche 8 Grm. Aetzkali. Ich bereitete eine Knapp'sche Lösung, die genau 10 Grm. Cyanquecksilber und eben so viel Alkali als die Sachsse'sche, nämlich 80 Grm. Aetzkali, enthielt; 100 Ccm. dieser Lösung verbrauchten, mit einer 1proc. Traubenzuckerlösung titrirt, zur Reduction anstatt 201 Mgrm. 236 Mgrm. Traubenzucker. Der Alkaligehalt ist also in der That von Einfluss auf die Reducirbarkeit der Knapp'schen Lösung, was gleichfalls zu beachten sein wird; doch reichte die Ausgleichung im Alkaligehalt bei Weitem nicht hin, um beide Quecksilberlösungen im Wirkungswerthe gleichzustellen (Verhältniss 100:140).

Sachsse fand, dass 40 Ccm. seiner Lösung durch 134,2 Mgrm. wasserfreien Traubenzucker in $^1/_2$proc. Lösung — welcher nach Schwarz aus Rohrzucker erzeugt und nicht umkrystallisirt war — reducirt wurden; also 100 Ccm. = 333 Mgrm.; ich fand früher mit einer Lösung von anderer Darstellung für den früher erwähnten, nur aus Wasser umkrystallisirten und noch nicht ganz reinen Traubenzucker: 100 Ccm. Sachsse'sche Lösung = 337 Mgrm., und mit einer später dargestellten Lösung für das Tollen'sche Präparat: 100 Ccm. Sachsse'sche Lösung = 335 Mgrm. Traubenzucker für $^1/_2$proc. Lösungen; also eine höhere Zahl als mit dem nach dem neuen Reinigungsverfahren erzeugten Traubenzucker (100 Ccm. Sachsse'sche Lösung = 325 Mgrm. Traubenzucker in $^1/_2$proc. Lösung).

Invertzucker. Das Reductionsvermögen des Invertzuckers und auch das der anderen Zuckerarten für die Knapp'sche und Sachsse'sche Lösung wurde in der Folge für $^1/_2$- und 1proc. Lösungen immer nur nach jenem Verfahren bestimmt, welches allein constante Zahlen ergiebt; d. h. es wurden die Zuckerlösungen immer auf einmal zur kochenden Quecksilberlösung gesetzt. Auf gelöstes Quecksilber wurde immer mit alkalischer Zinnoxydullösung, wie beim Traubenzucker angegeben, geprüft. In allen Fällen wurden die entscheidenden Versuche mehrere Male wiederholt. Es wurden reducirt:

100 Ccm.	Knapp'sche Lösung	durch	199,0	Mgrm. Invertzucker in 1proc. Lösung.
100 „	„	„	200,0	Mgrm. Invertzucker in ½ proc. Lösung.
100 „	Sachsse'sche	„	266,0	Mgrm. Invertzucker in 1proc. Lösung.
100 „	„	„	269,0	Mgrm. Invertzucker in ½ proc. Lösung.

Der Invertzucker reducirt demnach die Knapp'sche Lösung in demselben Verhältniss wie der Traubenzucker, und scheint auch bei diesem der Wirkungswerth dieser Lösung für 1- und ½ proc. Lösungen der gleiche zu sein. Von Knapp wurde der Wirkungswerth der alkalischen Cyanquecksilberlösung für Invertzucker nicht festgestellt.

Die Sachsse'sche Lösung wird, wie schon Sachsse gezeigt, vom Invertzucker nach einem anderen Verhältniss reducirt als der Traubenzucker. Sachsse fand, dass 40 Ccm. der Quecksilberlösung durch 107,2 Mgrm. Invertzucker reducirt werden. 100 Ccm. = 268,0 Mgrm. in ½ proc. Lösung; die von mir gefundenen Reductionswerthe stimmen mit den von Sachsse gefundenen fast genau überein. Der Einfluss der Concentration scheint sich beim Invertzucker im Vergleich zu Traubenzucker im umgekehrten Sinne geltend zu machen; es wurden bei öfterer Wiederholung der Titerstellungen mit ½ proc. Lösungen constant niedrigere Zahlen gefunden, als bei Titrirung 1proc. Lösungen; doch ist die Differenz nur gering.

Die Vermuthung, dass die Sachsse'sche Lösung, im Ueberschuss auf Zucker einwirkend, ebenso wie es bei der Fehling'schen der Fall ist, verhältnissmässig stärker reducirt werde, bestätigte sich durch einen mit Invertzucker ausgeführten Versuch: 25 Ccm. 1proc. Invertzuckerlösung = 0,250 Grm. wurden 3 Minuten mit der doppelten Menge Sachsse'scher Lösung, als zersetzt werden konnte (= 188 Ccm.), gekocht und das ausgeschiedene Quecksilber auf einem Asbestfilter (wie es früher beschrieben wurde) gesammelt. Dies geht ganz gut, so lange das ausgeschiedene Quecksilber sich nicht zu grossen Tropfen ansammelt. Das Filtrat war ganz klar. Nachdem mit Wasser, mit absolutem Alkohol

und schliesslich mit wasserfreiem Aether (mit Natrium entwässert) gewaschen war, wurde im trocknen Wasserstoffstrome bei gewöhnlicher Temperatur der Aether verjagt, und gewogen. Vorher wurde auf gleiche Weise das nasse Asbestrohr getrocknet und gefunden, dass schon nach 15 Minuten langem Durchsaugen das ursprüngliche Gewicht des trocknen Rohres erreicht war. Das Quecksilber enthaltende Filterrohr hatte nach $^1/_2$ Stunde langem Durchleiten von trocknem Wasserstoff Gewichtsconstanz erreicht und nahm nach drei Stunden an Gewicht nicht mehr ab.

0,250 Grm. Invertzucker reducirten 0,826 Grm. Quecksilber; 100 Invertzucker = 330,4 Quecksilber.

Nach der Titrirung reducirten 100 Invertzucker = 298,1 Quecksilber.

Bei Anwendung Knapp'scher Lösung gelang mir eine gewichtsanalytische Bestimmung des ausgeschiedenen Quecksilbers nicht, weil dasselbe immer durch's Filter ging.

Da das Reductionsvermögen der anderen Zuckerarten gegen Knapp'sche und Sachsse'sche Lösung auf die gleiche Weise wie das des Trauben- und Invertzuckers bestimmt wurde, so theile ich hier nur kurz die erhaltenen Resultate mit, und füge ich die für Traubenzucker und Invertzucker gefundenen der Uebersichtlichkeit wegen bei. Zur Darstellung der Zuckerlösungen dienten jene Präparate, die am häufigsten umkrystallisirt waren. Die veränderte Milchzuckerlösung wurde, wie Rodewald angiebt, durch $1^1/_2$stündiges Kochen von je 1 Grm. krystallisirtem Milchzucker mit 50 Ccm. 4proc. Schwefelsäure, Neutralisation und entsprechende weitere Verdünnung dargestellt.

		100 Ccm. Knapp'sche Lösg. werden reducirt durch Mgrm.	100 Ccm. Sachsse'sche Lösg. werden reducirt durch Mgrm.
Traubenzucker wasserfrei	in $^1/_2$ proc. Lösung	202,0	325,0
	„ 1 „ „	201,0	330,5
Invertzucker	„ $^1/_2$ „ „	200,0	269,0
	„ 1 „ „	199,0	266,0
Lävulose	„ $^1/_2$ „ „	198,0	213,0
	„ 1 „ „	197,0	222,5

		100 Ccm. Knapp'sche Lösg. werden reducirt durch	100 Ccm. Sachsse'sche Lösg.
		Mgrm.	Mgrm.
Milchzucker	in ½ proc. Lösung	311,0	465,0
	„ 1 „ „	310,0	466,0
Lactose	„ ½ „ „	245,0	438,0
	„ 1 „ „	242,0	442,0
Veränderter Milchzucker	„ ½ „ „	222,0	387,0
	„ 1 „ „	223,0	388,0
Maltose	„ ½ „ „	308,0	491,0
	„ 1 „ „	315,0	506,0

Die Mengen Quecksilberlösung, welche von 1 Grm. Zucker in 1proc. Lösung reducirt werden, berechnen sich hiernach wie folgt:

Traubenzucker	497,5	Ccm.	Knapp,	302,5	Ccm.	Sachsse.
Invertzucker	502,5	„	„	376,0	„	„
Lävulose	508,5	„	„	449,5	„	„
Milchzucker	322,5	„	„	214,5	„	„
Lactose	413,0	„	„	226,0	„	„
Veränderter Milchzucker	448,0	„	„	258,0	„	„
Maltose	317,5	„	„	197,6	„	„

Die verschiedenen Zuckerarten zeigen gegen alkalische Quecksilberlösungen ein verschiedenes Reductionsvermögen. Eine Ausnahme scheint nur der Invert- und Traubenzucker in seinem Verhalten zur alkalischen Cyanquecksilberlösung zu machen. Das Reductionsvermögen beider gegen die genannte Lösung differirt nur um 1 Proc. Falls dies, was ich anzunehmen geneigt bin, innerhalb der Beobachtungsfehler liegen sollte, so müsste auch der Lävulose ein dem Traubenzucker gleiches Reductionsvermögen für die Cyanquecksilberlösung zugeschrieben werden. Ausserdem stehen sich in ihrem Verhalten zur Cyanquecksilberlösung sehr nahe der Milchzucker und die Maltose; sie differiren im Reductionsvermögen um etwa 1,6 Proc.; der für den veränderten Milchzucker gefundene Reductionswerth stimmt mit dem aus Traubenzucker und Lactose berechneten ebenfalls bis auf 1,6 Proc. überein, wenn man mit Fudakowski annimmt, dass der Milchzucker bei der Umwandlung gleiche Theile Traubenzucker und

Lactose liefert: 1 Grm. Traubenzucker = 497,5 Ccm. Knapp + 1 Grm. Lactose = 413 Ccm. Knapp = 910,5:2, also 455 Ccm. für 1 Grm. veränderten Milchzucker; gefunden 448 Ccm. Nach der gleichen Weise berechnet würde 1 Grm. veränderter Milchzucker 264 Ccm. der Sachsse'schen Lösung entsprechen; der Versuch ergab 258 Ccm., also um 2,4 Proc. weniger als berechnet wurde. Es wurde früher als wahrscheinlich hervorgehoben, dass die Lactose für die Fehling'sche Lösung dasselbe Reductionsvermögen habe wie die Lävulose, weil der für die Lactose gefundene Reductionswerth mit dem für die Lävulose berechneten fast übereinstimmt und das Reductionsvermögen des veränderten Milchzuckers nach den Rodewald'schen Versuchen dem des Invertzuckers gleichkommt. Für die Sachsse'sche Lösung hat die Lactose fast genau die Hälfte vom Reductionsvermögen der Lävulose: 0,5 Grm. Lävulose reduciren 225 Ccm., 1 Grm. Lactose 226 Ccm. der genannten Lösung. Im Verhalten zu Sachsse'scher Lösung differiren die Zuckerarten viel bedeutender als in dem zu Knapp'scher Flüssigkeit, aus welchem Grunde die Sachsse'sche Lösung sich zum Nachweis der Identität einer Zuckerart viel besser eignen wird. Das Reductionsvermögen der Lävulose für die Quecksilberlösungen wurde, ebenso wie dies früher für die Fehling'sche Lösung geschah, berechnet nach dem Reductionsvermögen des Trauben- und Invertzuckers. Für die alkalische Jodquecksilberlösung hätte demnach die Lävulose das stärkste Reductionsvermögen. Die Knapp'sche Cyanquecksilberlösung erfordert zur Reduction von allen Zuckerarten eine grössere Menge als die Sachsse'sche Jodquecksilberlösung, obwohl beide fast genau gleichen Quecksilbergehalt besitzen; doch besteht kein bestimmtes Verhältniss in der Reducirbarkeit beider Lösungen; denn es entsprechen beim Titriren 1 Proc. Zuckerlösung 100 Ccm. der Knapp'schen Lösung:

beim	Traubenzucker	60,8	Ccm.	der Sachsse'schen	Lösung.
„	Invertzucker	74,8	„	„	„
„	Milchzucker	66,5	„	„	„
„	Lactose	54,7	„	„	„
„	Veränd. Milchzucker	57,6	„	„	„
„	Maltose	62,2	„	„	„

Rechnet man das Reductionsvermögen des Traubenzuckers = 100, so beträgt das Reductionsvermögen der anderen Zuckerarten (in 1proc. Lösung) von dem des Traubenzuckers in Procenten:

	Reductionsvermögen für		
	Fehling'sche Lösung. (Titrirg. unverd.)	Knapp'sche Lösung.	Sachsse'sche Lösung.
Traubenzucker	100,0	100,0	100,0
Invertzucker	96,2	99,0 (100?)	124,5
Lävulose (?)	92,4	102,2 (100?)	148,6
Milchzucker	70,3	64,9	70,9
Lactose	93,2	83,0	74,8
Veränd. Milchzucker	96,2	90,0	85,5
Maltose	61,0	63,8	65,0

Im Allgemeinen zeigt sich, dass, wenn das Reductionsvermögen einer Zuckerart gegen Fehling'sche Lösung geringer ist als das des Traubenzuckers, dies auch für die Knapp'sche und Sachsse'sche Lösung gilt. Das Gegentheil ist nur beim Invertzucker, bez. bei der Lävulose der Fall. Das für die eine der drei Lösungen gefundene Verhältniss gilt jedoch nicht für die anderen Lösungen. Nur der Milchzucker zeigt gegen Fehling'sche und Sachsse'sche Lösung ein im gleichen Verhältniss geringeres Reductionsvermögen.

Die beiden Quecksilbermethoden haben vor der Fehling'schen Methode, was Genauigkeit, Sicherheit und Bequemlichkeit anbelangt, nichts voraus. Nach den im Verlauf dieser Arbeit an Hunderten von Bestimmungen gesammelten Erfahrungen gebe ich dem Titriren mit Fehling'scher Lösung unter den von mir eingehaltenen Bedingungen den Vorzug, weil diese Methode mit grösseren Mengen Zucker zu arbeiten gestattet, und weil der Punkt, wo die Reduction beendigt ist, bei der Kupferflüssigkeit plötzlich eintrifft und am sichersten festzustellen ist. Die Quecksilbermethoden sind aber für die Zuckerbestimmung nichts desto weniger von grosser Wichtigkeit, und zwar namentlich dort, wo es sich darum handelt, die Identität einer Zuckerart festzustellen oder zwei Zuckerarten neben einander zu bestimmen. Mit Bezug hierauf hat schon Sachsse einen Vorschlag gemacht;

der Genannte empfahl die Combination der Fehling'schen und seiner Methode, um nachzuweisen, ob eine Zuckerlösung Invertzucker oder Traubenzucker allein, oder ob dieselbe ein Gemenge beider sei; für den letzteren Fall sollte auf dem genannten Wege auch das Mengenverhältniss beider festgestellt werden können. Die Berechnungsweise, die Sachsse mittheilt, fusst auf der Annahme, dass Traubenzucker und Invertzucker die Fehling'sche Lösung im gleichen Maasse, aber im ungleichen Verhältniss die Jodquecksilberlösung reduciren. Nun habe ich aber gezeigt, dass das Reductionsvermögen des Invertzuckers für Fehling'sche Lösung ein anderes ist als das des Traubenzuckers. Die Berechnung muss demnach in anderer, und zwar in folgender Weise durch Auflösung zweier Gleichungen mit zwei Unbekannten ausgeführt werden. — Die allgemeine Formel lautet:

$$ax + by = F$$
$$cx + dy = S,$$

worin bedeutet:

a die Anzahl der Ccm. Fehling'scher Lösung, welche durch 1 Grm. Traubenzucker reducirt werden;

b die Anzahl der Ccm. Fehling'scher Lösung, welche durch 1 Grm. Invertzucker reducirt werden;

c die Anzahl der Ccm. Sachsse'scher Lösung, welche durch 1 Grm. Traubenzucker reducirt werden;

d die Anzahl der Ccm. Sachsse'scher Lösung, welche durch 1 Grm. Invertzucker reducirt werden;

F Anzahl der für 1 Vol. der Zuckerlösung verbrauchten Ccm. Fehling'scher Lösung;

S Anzahl der für 1 Vol. der Zuckerlösung verbrauchten Ccm. Sachsse'scher Lösung;

x Menge des gesuchten Traubenzuckers in Grm., enthalten in einem Volum der Zuckerlösung;

y Menge des gesuchten Invertzuckers in Grm., enthalten in einem Volum der Zuckerlösung.

Da bei den Titrirungen die Mengen der Kupfer- resp. der Quecksilberlösung immer gleich (50 oder 100 Ccm.) genommen, die Zuckermengen aber gewechselt werden, so berechnet man zweckmässig die auf 100 Ccm. der Zuckerlösung

entfallende Anzahl Ccm. Fehling'scher und Sachsse'scher Lösung, so dass dann die gefundenen Trauben- und Invertzuckermengen Gramme in Ccm. bedeuten.

Setzt man an die Stelle von *abcd* die von mir mitgetheilten Reductionswerthe ein, so geht die obige allgemeine Gleichung in die folgende über:

$$210{,}4\,x + 202{,}4\,y = F$$
$$330{,}5\,x + 266{,}0\,y = S.$$

Auf die gleiche Weise kann man durch die Combination der Knapp'schen und Sachsse'schen Methode Trauben- und Invertzucker bestimmen; rechnet man mit den von mir gefundenen Werthen, so würde die Gleichung lauten:

$$330{,}5\,x + 266{,}0\,y = S$$
$$201{,}0\,x + 199{,}0\,y = K,$$

in welcher Formel K die Anzahl der Ccm. der Knapp'schen Lösung, die durch 100 Ccm. der Zuckerlösung reducirt werden, bedeutet.

Um Lactose neben Traubenzucker durch Combination der Fehling'schen und Sachsse'schen, oder der Knapp'schen und Sachsse'schen Methode zu bestimmen, würde man die Gleichung auflösen müssen:

$$\begin{array}{rl} & 210{,}4\,x + 196{,}0\,y = F \\ & 330{,}5\,x + 442{,}0\,y = S, \\ \hline \text{beziehungsweise} & 330{,}5\,x + 442{,}0\,y = S \\ & 210{,}0\,x + 242{,}0\,y = K, \end{array}$$

in welchen Gleichungen y die Menge der gesuchten Lactose bedeutet. Es braucht kaum gesagt zu werden, dass die Genauigkeit der auf diesem Wege erhaltenen Resultate, wie aller auf ähnliche indirecte Weise gefundenen, zu wünschen übrig lassen wird; immerhin wird aber die Combination einer Quecksilbermethode mit der Kupfermethode bei der Bestimmung einer Zuckerart, deren Natur nicht genau bekannt ist, ein brauchbareres Resultat ergeben, als der bisher geübte Modus, nach welchem in einer Flüssigkeit, wenn sie 10 Ccm. Fehl. Lösung reducirte, 50 Mgrm. „Zucker" gefunden wurden.

Wien, Laboratorium der k. k. landw. chemischen Versuchsstation, September 1879.

Ueber Nitroortho- und Nitroparazophenetole;

von

Dr. **Hans Andreae.**

Nach den Resultaten der Untersuchungen von Schmitt und Möhlau über Azophenetole[1]) scheint die Stellung der Azogruppe zum Hydroxyl einen bedeutenden Einfluss auf das chemische Verhalten der Körper auszuüben. Das Orthoazophenetol lässt sich leicht in die Azoxy- und Hydrazoverbindung überführen, und aus letzterer entsteht durch Einwirkung von Salzsäure das isomere Diäthoxybenzidin[2]), in der Parareihe aber ist ausser dem Parazophenetol keines der anderen Derivate darstellbar.

Es liess sich deshalb erwarten, dass auch bei anderen Reactionen das Ortho- und Parazophenetol ein verschiedenes Verhalten zeigen würden, und schien mir die Nitrirung derselben um so mehr wissenschaftliches Interesse zu bieten, als erstens die bis jetzt vorliegenden Arbeiten über Nitroazoverbindungen keine Rücksicht auf das verschiedene Verhalten isomerer Azokörper gegen Salpetersäure genommen haben, zweitens, weil die eintretenden Nitrogruppen ihres stark negativen Charakters wegen möglicherweise auf das Verhalten der Azokörper gegen reducirende Agentien einen wesentlichen Einfluss ausüben könnten. Namentlich lag die Frage nahe, ob ein nitrirtes Azophenetol in die Hydrazoverbindung und diese nach der allgemeinen Reaction der Hydrazokörper in das isomere Diphenylaminderivat übergeführt werden könne. Von diesen Gesichtspunkten ausgehend wurden die nachstehen Experimentaluntersuchungen unternommen.

Ueber Nitrirung von Azokörpern liegen bis jetzt folgende Mittheilungen vor.

Gerhardt und Laurent[3]) bekamen bei der Behandlung

---

[1]) Dies. Journ. [2] **18**, 198.

[2]) R. Möhlau, Dissertation. Freiburg i. B. 1879, 27 ff.

[3]) Ann. Chem. Pharm. **75**, 75.

von Azobenzol mit kalter concentrirter Salpetersäure Mononitroazobenzol, beim Erwärmen aber Dinitroazobenzol. Aus dem letzteren erhielten sie durch Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium Diphenin. A. W. Hofmann[1]) bestätigt diese Reaction; er bekam aus demselben Körper β-Phenylendiamin.

J. Lermontoff nahm dieselbe Arbeit im Hofmann'schen Laboratorium wieder auf und erhielt aus Dinitroazobenzol, das sie mit alkoholischem Schwefelammonium am Rückflusskühler behandelte, dieselbe Base, die eingehend untersucht und von der eine Reihe Salze dargestellt wurden. Liess sie aber Schwefelammonium ohne zu erhitzen auf den Nitroazokörper einwirken, so bekam sie Dinitrohydrazobenzol[2]).

Zinin[3]) gewann aus dem Mononitroproduct eine Amidoverbindung, welche von G. A. Schmidt[4]) weiter untersucht wurde. Doch giebt keiner der genannten Forscher an, welcher Art die Zusammensetzung dieser Base ist. Ausserdem constatirt G. A. Schmidt, dass bei der Erwärmung von Azobenzol mit concentrirter Salpetersäure sich Trinitroazoxybenzol vom Schmelzpunkte 185° bildet.

H. Petriew[5]) stellte aus Azobenzol, das er wiederholt mit Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,54 kochte, das Trinitroazoxybenzol von G. A. Schmidt vom Schmelzpunkt 185° dar. Aus der Mutterlauge schied sich eine klebrige Masse aus, die nach Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 85° zeigte und Dinitrobenzol war. Ebenso erhielt er beim Erwärmen von α- und β-Azotoluol mit Salpetersäure Trinitroazoxytoluol, während sich bei Einwirkung von kalter Salpetersäure Mono- und Dinitroazotoluol bildeten.

Diese letzteren Arbeiten scheinen seitdem nicht weiter verfolgt worden zu sein, wenigstens konnte ich keine Mit-

---

[1]) R. Soc. Proc. **12**, 644.
[2]) Ber. Berl. chem. Ges. **5**, 231.
[3]) Dies. Journ. **79**, 456.
[4]) Das. **85**, 35.
[5]) Ber. Berl. chem. Ges. **6**, 557 (Corr.).

theilung entdecken, dass einer der genannten Forscher sich mit den Derivaten dieser Nitrokörper weiter befasst habe.

Nitrirung des Orthoazophenetols.

Das zur Nitrirung verwandte Orthoazophenetol war nach den Angaben von Schmitt und Möhlau (dieses Journ. [2] **18**, 298) aus Orthonitrophenetol vom Siedepunkt 267°[1]) dargestellt. Ich habe die Möhlau'sche Vorschrift insofern abgeändert, als ich keine Essigsäure zusetzte. Ich bekam auf diese Weise eine bessere Ausbeute, weil die Verharzung in weit geringerem Grade auftrat und eine unnöthige Menge Amalgam gespart wurde. Ausserdem machte ich die Beobachtung, dass ein Zusatz von Essigsäure die Bildung von Azoxyphenetol nicht verhindert. Gegen Ende der Reaction wird ein wenig erwärmt, um sicher zu sein, dass alles Nitrophenetol umgesetzt ist.

Ein Versuch, das Azoxyphenetol mit Natriumamalgam in warmer alkoholischer Lösung zu Azophenetol zu reduciren, missglückte, es bildet sich fast nur Hydrazophenetol.

Ebensowenig gelang es mir Azoxyphenetol, wie Möhlau angiebt, durch vorsichtiges Erwärmen in Azophenetol überzuführen. Das Azoxyphenetol verändert sich bis zu seinem Schmelzpunkt (102°) nicht, höher erhitzt erleidet es eine vollständige Zersetzung, indem sich die Masse unter bedeutender Temperaturerhöhung sehr stark aufbläht.

Kalte concentrirte Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,4 wirkt auf Orthoazophenetol nicht merkbar ein. Erwärmt man die Mischung, so löst sich der Azokörper mit tiefdunkelrother Farbe; die Lösung bleibt beim Erkalten unverändert, auf Zusatz von Wasser aber scheidet sich ein voluminöser orangerother Niederschlag aus.

Trägt man hingegen trocknes Orthoazophenetol in kalte rauchende Salpetersäure ein, so löst es sich augen-

---

[1]) Möhlau giebt in seiner Dissertation (Freiburg i. Br. 1879) den Siedepunkt zu 275° an; ich habe niemals ein so hoch siedendes Orthonitrophenetol gewonnen.

blicklich mit tiefrother Färbung unter geringer Erwärmung. Ist es ganz rein, so treten keine rothen Dämpfe dabei auf, während, wenn es nur eine geringe Menge Azoxyphenetol enthält, das Gemisch unter starker Erwärmung und lebhafter Entwickelung von rothen Dämpfen nitrirt wird. Die Lösung des reinen Orthoazophenetols in rauchender Salpetersäure bleibt ebenfalls beim Stehen unverändert; auf Zusatz von Wasser scheidet sich der eben erwähnte orangerothe Niederschlag aus.

Ich gab der Nitrirung mit rauchender Salpetersäure den Vorzug, weil sie am raschesten zum Ziel führt.

Ob man die Salpetersäure längere oder kürzere Zeit einwirken lässt, ehe man mit Wasser fällt, hat, wie eine Reihe von Versuchen ergab, keinen Einfluss auf die Mengenverhältnisse der gebildeten Nitroproducte.

Die von dem ausgefällten Nitroproduct abfiltrirte Flüssigkeit gab beim Eindampfen neben einer verschwindend kleinen Menge eines braunen Harzes eine wasserhelle Krystallisation, die ihren Reactionen nach sich als Oxalsäure erwies. Ihre Lösung wurde von Chlorcalcium gefällt, der Niederschlag löste sich in Salpetersäure und wurde auf Zusatz von essigsaurem Natrium wieder ausgefällt. Doch war die Menge der entstandenen Oxalsäure im Verhältniss zur angewandten Substanz eine sehr geringe.

Der auf dem Filter zurückgebliebene, zur vollständigen Entfernung der Salpetersäure mit kaltem Wasser gut ausgewaschene gelbrothe Körper wurde nun mit viel Wasser ausgekocht. Ein äusserst geringer Theil ging in Lösung und schied sich beim Erkalten als harzige Masse ab. Da dessen Menge allzu unbedeutend war, konnte er nicht näher untersucht werden.

Der in Wasser unlössliche Theil der Nitrokörper wurde zunächst mit kochendem Alkohol wiederholt behandelt. Die Extraction mit Alkohol wurde so lange fortgesetzt, bis die Lösung sich nicht mehr röthlich färbte. Dazu bedurfte es bei 12 Grm. Substanz etwa drei Liter Alkohol. Aus der röthlichbraun gefärbten alkoholischen Lösung scheiden sich beim Erkalten lange, gelbliche sehr zarte Nadeln aus; beim

Eindampfen der Mutterlaugen werden noch weiterere, etwas dunkler gefärbte Krystallisationen erhalten.

Nach dieser Behandlung hatte sich noch nicht der dritte Theil der gesammten Menge der Nitrokörper gelöst. Es blieb immer noch ein voluminöser, gelbrother Rückstand, der unter dem Mikroskop ein homogenes krystallinisches Aussehen hatte. Er löste sich sehr schwer in siedendem Eisessig, leichter in heissem Chloroform und Benzol, doch immer noch so schwer, dass ich zur vollständigen Lösung von 5 Grm. Substanz 750 Grm. Chloroform oder 900 Grm. Benzol nöthig hatte. Aus diesen Lösungsmitteln krystallisirt ein Theil beim Erkalten, ein weiterer beim Verdunsten in bräunlichrothen Nadeln, die vollkommen gleiches Aussehen und denselben Schmelzpunkt zeigten.

Daraus ergiebt sich, dass bei der Nitrirung von Orthoazophenetol mit rauchender Salpetersäure (ebenso mit concentrirter) sich in der Hauptsache zwei Körper bilden, ein in Alkohol löslicher und ein in Alkohol unlöslicher.

I. In Alkohol löslich:

Dinitroazophenethol.

(Schmelzpunkt 190°.)

Kochender Alkohol löst, wie eben dargelegt, etwa den vierten Theil der Nitroproducte, und aus der heissen Lösung krystallisiren beim Erkalten zarte lange Nadeln, die nach dem Trocknen den Schmelzpunkt 180° zeigen. Beim Eindampfen der Mutterlaugen scheiden sich dann röthlich gefärbte, sternförmig gruppirte Nadeln aus, die einen höher liegenden Schmelzpunkt besitzen (196—197°). Nach mehrmaligem Umkrystallisiren der scheinbar verschiedenen Substanzen erhält man ganz gleichmässige hellrothgelbe Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 190°.

Zur Analyse wurden sie erst im Vacuum über Schwefelsäure, dann bei 100° getrocknet, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfand.

I. 0,1975 Grm. gaben 0,0847 Grm. H_2O oder 4,76 % H und 0,3817 Grm. CO_2 oder 52,71 % C.

II. 0,185 Grm. gaben 0,0795 Grm. H_2O oder 4,77 % H und 0,362 Grm. CO_2 oder 53,36 % C.

III. 0,2528 Grm. gaben 0,1085 Grm. H_2O oder 4,76 % H und 0,4918 Grm. CO_2 oder 53,07 % C.

IV. 0,2265 Grm. gaben 0,099 Grm. H_2O oder 4,85 % H und 0,4462 Grm. CO_2 oder 53,73 % C.

V. Eine nach Dumas' Methode ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab bei Anwendung von 0,2777 Grm. 37,4 Ccm. N bei 12° und 755 Mm. Bar. Diese entsprechen 15,91 % N.

Diese Zahlen führen zu der Formel des Dinitroazophenetols $C_{16}H_{16}N_4O_6$ für welche sich

	Berechnet:			Gefunden:				
				I.	II.	III.	IV.	V.
C_{16}	= 192	=	53,33	52,71	53,36	53,07	53,72	—
H_{16}	= 16	=	4,44	4,76	4,77	4,76	4,85	—
N_4	= 56	=	15,56	—	—	—	—	15,91
O_6	= 96	=	26,67	—	—	—	—	—
	360		100,00					

Da mir von diesem bei 190° schmelzenden Dinitroazophenetol keine grössere Menge zu Gebote stand, konnte ich leider keine Ortsbestimmung ausführen, wie dies bei dem unten beschriebenen Isomeren geschah. Doch constatirte ich, dass sich der Körper ebenso wie der folgende in alkoholischer Lösung von Schwefelammonium reduciren liess. Die Reductionsproducte behalte ich mir vor, später zu untersuchen.

II. In Alkohol unlöslich:

Dinitroazophenetol.

(Schmelzpunkt 284—285°.)

Wie schon oben angegeben, löste sich der beim Auskochen mit Alkohol zurückbleibende gelbrothe Körper in überschüssigem Chloroform und Benzol vollkommen auf Beim Erkalten der gesättigten Lösung scheiden sich sehr glänzende, bräunlichrothe, säulenförmige Krystalle mit scharfen Flächen daraus ab, die unter dem Microskop in durchfallendem Licht schön bräunlichgelb, bei auffallendem

mit fast bläulichem Reflex erscheinen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 284—285° (uncorr.). Der Körper sublimirt theilweise unzersetzt, wird von Alkalien, Salzsäure und Salpetersäure sogar beim Erhitzen nicht angegriffen; in kalter concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit hellrother Farbe und fällt auf Zusatz von Wasser als gelber, flockiger Niederschlag wieder aus, der durch einmaliges Umkrystallisiren aus Chloroform in den bräunlichrothen Krystallen vom Schmelzpunkt 285° erhalten wird; demnach ist es ein ungemein beständiger Körper. Mit rauchender Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 120° erhitzt, spaltet sich zwar das Aethyl als Chloräthyl ab, leider tritt aber zugleich eine secundäre Zersetzung ein.

Zur Analyse wurde der aus Chloroform oder Benzol umkrystallisirte Körper im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet:

I. 0,2665 Grm. gaben 0,112 Grm. H_2O oder 4,67 % H und 0,5205 Grm. CO_2 oder 53,27 % C.

II. 0,2085 Grm. gaben 0,0875 Grm. H_2O oder 4,66 % H und 0,4085 Grm. CO_2 oder 53,43 % C.

III. Eine nach der Methode von Dumas ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab aus 0,2037 Grm. Substanz 40,8 Ccm. N bei 18,8° und 757 Mm. Barometerstand, entsprechend 15,89 % N.

Für ein isomeres Dinitroazophenetol $C_{16}H_{16}N_4O_6$ wird

	Berechnet:			Gefunden: I.	II.	III.
C_{16}	= 192	=	53,33	53,27	53,43	—
H_{16}	= 16	=	4,44	4,67	4,66	—
N_4	= 56	=	15,56	—	—	15,89
O_6	= 96	=	26,67	—	—	—
	360		100,00			

Da bei der Nitrirung des Orthoazophenetols zum grössten Theil dieses Dinitroazophenetol sich bildet, so erlangte ich genug Material, um das Verhalten desselben gegen reducirende Agentien untersuchen zu können.

Reduction des Dinitroazophenetols.

Dinitrohydrazophenetol.

Die Reduction des Dinitroazophenetols habe ich mit alkoholischem Schwefelammonium in genau derselben Weise ausgeführt, wie sie Schmitt und Möhlau bei der Ueberführung des Orthoazophenetols in das Hydrazophenetol beschreiben.

Zu dem Zwecke wurde der Körper in gesättigter alkoholischer Ammoniaklösung suspendirt, in welcher er unlöslich ist. Leitet man in die kalte Lösung Schwefelwasserstoff, so tritt keine Veränderung ein, erwärmt man aber auf dem Wasserbade unter fortwährendem Einleiten von Schwefelwasserstoff, so färbt sich die Anfangs farblose Flüssigkeit schon nach kurzer Zeit dunkelbraun, ohne dass eine erhebliche Volumveränderung des suspendirten Körpers eintritt. Doch verändert er seine Farbe, er wird schwefelgelb, während er vorher röthiichgelb war. Die Reaction ist beendet, wenn keine rothgelben Krystalle von Dinitroazophenetol mehr zu entdecken sind. Eine Portion von 5 Grm. wurde bei genügendem Zusatz von alkoholischem Ammoniak das man öfters erneuern muss, in etwa einer Stunde vollkommen umgewandelt.

Nach vollendeter Reaction lässt man erkalten. Es scheiden sich aus der braunschwarzen Flüssigkeit eine grosse Menge langer Nadeln ab, die theilweise aus Schwefel bestehen. Man filtrirt die ganze ausgeschiedene Masse ab, trocknet sie oberflächlich durch Auspressen mit Filtrirpapier und behandelt sie mit Schwefelkohlenstoff, um den beigemengten Schwefel zu entfernen. Dieses gelingt, da das Umsetzungsproduct in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist.

Der auf diese Weise entschwefelte Rückstand ist ein schmutziggelber Körper, der aber schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol, Chloroform oder Benzol vollkommen rein erhalten wird.

Er ist in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich, in siedendem Alkohol ziemlich schwer, in Chloroform, Benzol und Aether leicht löslich. Aus Alkohol krystallisirt er in

messbaren, äusserst glänzenden Prismen, aus verdünnter Lösung beim langsamen Erkalten in langen Säulen, die lebhaften Glasglanz und irisirendes Farbenspiel auf den schwefelgelben Krystallflächen zeigen. Der Schmelzpunkt liegt constant bei 201—202°.

Die aus Alkohol umkrystallisirte Substanz wurde vor der Analyse bei 100° getrocknet:

I. 0,2545 Grm. gaben 0,122 Grm. H_2O oder 5,32 % H und 0,4966 Grm. CO_2 oder 53,21 % C.

II. 0,2714 Grm. gaben 0,1237 Grm. H_2O oder 5,06 % H und 0,5275 Grm. CO_2 oder 53,01 % C.

III. Bei einer Stickstoffbestimmung nach Dumas gaben 0,2573 Grm. Substanz 35,2 Ccm. N bei 19° und 755 Mm. Bar., entsprechend 15,61 % N.

Für Dinitrohydrazophenetol $C_{16}H_{18}N_4O_6$ wird

	Berechnet:			Gefunden:		
				I.	II.	III.
C_{16}	= 192	=	53,04	53,21	53,01	—
H_{18}	= 18	=	4,97	5,32	5,06	—
N_4	= 56	=	15,47	—	—	15,61
O_6	= 96	=	26,52	—	—	—
	362		100,00			

Die Einwirkung des Schwefelammoniums auf das Dinitroazophenetol verläuft also vollständig analog der auf das Azophenetol — in beiden Fällen wird die Azogruppe zur Hydrazogruppe reducirt.

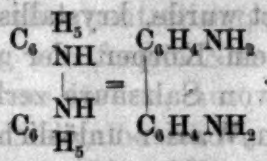
Die beiden Nitrogruppen haben, wie beim Dinitroazophenetol, so auch hier, den Schmelzpunkt bedeutend erhöht und lässt sich eine gewisse Regelmässigkeit in den Erhöhungen nicht verkennen. Orthohydrazophenetol schmilzt bei 89°; Orthoazophenetol bei 131°; Dinitrohydrazophenetol bei 201—202° und Dinitroazophenetol bei 285°.

Verhalten des Dinitrohydrazophenetols gegen Salzsäure.

Wenn der Eintritt der beiden Nitrogruppen in das Azophenetol die Bildung des Dinitrohydrazophenetols nicht verhindert hatte, so zeigt hingegen dieses letztere gegen

Salzsäure ein von dem der einfachen Hydrazoverbindungen ganz abweichendes Verhalten.

Bekanntlich gehen, wie zuerst A. W Hofmann[1]) am Hydrazobenzol zeigte, die Hydrazokörper beim Behandeln mit Mineralsäuren in die isomeren Benzidine über:



Nach dieser allgemein giltigen Reaction hoffte ich um so mehr mein Dinitrohydrazophenetol in ein isomeres Dinitrodiäthoxybenzidin überzuführen, da diese Umlagerung sich beim Hydrazophenetol nach Schmitt und Möhlau in so bemerkenswerth leichter Weise vollzieht.

Die Reaction verläuft aber hier in anderer Weise:

Kalte concentrirte Salzsäure, die das Hydrazophenetol momentan in das Isomere überführt, greift das Dinitrohydrazophenetol kaum an. Erst bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbad zeigt sich eine Veränderung, indem etwa die Hälfte der angewandten Substanz in Lösung geht, die andere Hälfte dagegen sich in eine ziegelrothe Masse umsetzt. Diese letztere zeigt unter dem Mikroskop noch die äussere Form der Hydrazoverbindung, ohne ihren Glanz und ihre Farbe zu besitzen. Nebenbei sind sehr vereinzelte durchsichtige, hellgelbe Nadeln zu erkennen. Kocht man den ausgeschiedenen Körper mit Alkohol, so gehen diese hellen Nadeln, die kaum den zehnten Theil der Masse ausmachen, in Lösung und es bleibt ein rother, krystallinischer Rückstand, der sich in Benzol und Chloroform löst und beim Auskrystallisiren die charakteristischen Formen des Dinitroazophenetols aufweist; sein Schmelzpunkt (285°), sowie sein gesammtes Verhalten bewies, dass er nichts weiter als regenerirtes Dinitroazophenetol war. So löst er sich in Schwefelsäure und wird durch Wasser aus der Lösung unverändert wieder abgeschieden. Am entscheidendsten

[1]) R. Soc. Proc. 12, 576.

aber ist, dass er durch alkoholisches Schwefelammonium wieder in Dinitrohydrazophenetol übergeführt werden kann, welches zum zweiten Mal mit Salzsäure behandelt dieselbe Reaction zeigt.

Aus der alkoholischen Lösung, die von dem regenerirten Azophenetol abfiltrirt wurde, krystallisirt beim Eindampfen in gelben Prismen ein Körper, der schon durch Wasser unter Abscheidung von Salzsäure zerlegt vird. Die dabei sich abscheidende, in Wasser unlösliche, rothe Verbindung giebt mit Salpetersäure, Schwefelsäure und Oxalsäure leicht zersetzbare, krystallisirende Salze und zeigt also den Charakter einer schwachen Base. Leider konnte ich bis jetzt nicht genügendes Material zu einer genaueren Untersuchung derselben zusammenbringen. Möglicherweise — und darauf lässt der hoch liegende Schmelzpunkt (etwa 175°) schliessen — liegt hier doch eine Bezidinverbindung vor, die sich in äusserst geringer Menge nebenbei bildet. Eine spätere Untersuchung bleibt vorbehalten.

Der in salzsaurer Lösung befindliche Körper musste einen Aufschluss über den Verlauf dieser auffallenden Reaction geben. Beim Eindampfen derselben schied sich ein in hellgelben, stark zugespitzten Prismen krystallisirender Körper daraus ab, der beim weiteren Eindampfen eine partielle Zersetzung unter Abscheidung einer schwarzen, humusartigen Masse zeigte.

Das ganze Verhalten dieses Salzes ergab, dass es ein salzsaures Nitroamidophenetol sein musste.

Demnach setzen sich, wenn man von der in Alkohol löslichen Base absieht, zwei Moleküle Dinitrohydrazophenetol in ein Molekül Dinitroazophenetol und zwei Moleküle Nitroamidophenetol um, wie dies durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$2\left(\begin{array}{c} OC_2H_5 \\ C_6H_3\ NO_2 \\ NH \\ | \\ NH \\ C_6H_3\ NO_2 \\ OC_2H_5 \end{array}\right) + 2HCl = \begin{array}{c} OC_2H_5 \\ C_6H_3\ NO_2 \\ N \\ \| \\ N \\ C_6H_3\ NO_2 \\ OC_2H_5 \end{array} + 2\left(\begin{array}{c} OC_2H_5 \\ C_6H_3\ NO_2 \\ NH_2 . HCl \end{array}\right).$$

Nitroamidophenetol.

Die bei der Einwirkung von Salzsäure auf Dinitrohydrazophenetol erhaltene Lösung des salzsauren Nitroamidophenetols liefert mit Kali- oder Natronlauge, Ammoniak oder kohlensauren Alkalien neutralisirt, einen gelben, krystallinischen Niederschlag von freiem Nitroamidophenetol, der in kaltem Wasser etwas löslich, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, lange hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 96—97° darstellt. Da, wie gesagt, die freie Base im Wasser nicht unlöslich ist, versetzte ich die concentrirte Lösung des salzsauren Salzes mit Krystallen von Natriumcarbonat, filtrirte den nach vollständiger Neutralisation erhaltenen Niederschlag ab und schüttelte die Lösung noch mit Aether aus, um möglichst wenig Verluste zu haben. In absolutem Alkohol ist die Base ausserordentlich löslich; ich löste sie deshalb, um gute Krystalle zu erhalten, in möglichst wenig Alkohol und versetzte die heisse Lösung mit Wasser, bis sie sich trübte. Beim Erwärmen schwand die Trübung wieder, und beim Erkalten der Lösung schieden sich dann lange gelbe Nadeln in solcher Anzahl aus, dass die ganze Masse zu einer verfilzten Krystallisation gestand. Aus der abfiltrirten Lösung konnte durch Wasser noch eine Fällung erhalten werden. Unter Wasser schmilzt die Base und löst sich theilweise. Sie scheidet sich beim Erkalten in braunen feinen Nadeln ab.

Die Base löst sich leicht in verdünnten Säuren unter Bildung von in Wasser löslichen Salzen. Das schwefelsaure, salpetersaure und oxalsaure Salz krystallisiren gut, doch wurden sie nicht näher untersucht. Sie sind sämmtlich schwach gelblich gefärbt. Dahingegen wurde das salzsaure Salz analysirt; zu dem Zwecke wurde die freie Base in sehr wenig heisser, concentrirter Salzsäure gelöst, die Lösung eingedampft, bis die Krystallisation begann, dann heiss filtrirt, weil sich beim Eindampfen immer, wie schon erwähnt, humusartige, schwarze Zersetzungsproducte ausscheiden, und die Lösung im Vacuum über Aetzkalk zur Krystallisation gebracht. Das Salz löst sich schwer in

kalter concentrirter Salzsäure, welcher Umstand mit Vortheil zur Reinigung zu benutzen ist.

Das in messbaren gelben Prismen erhaltene Salz gab bei einer Chlorbestimmung folgendes Resultat:

0,2192 Grm. mit verdünnter Salpetersäure erwärmt und mit salpetersaurem Silber versetzt, gaben 0,142 Grm. AgCl, entsprechend 0,035129 Grm. Cl oder 16,04 % Cl.

Die Formel $C_8H_{11}N_2O_3Cl$ verlangt 16,24 % Cl.

Die freie Base wurde in der oben beschriebenen Weise aus Alkohol und Wasser umkrystallisirt und nachher im Vacuum getrocknet.

I. 0,2102 Grm. gaben 0,1119 Grm. H_2O oder 5,91 % H und 0,405 Grm. CO_2 oder 52,55 % C.

II. 0,282 Grm. gaben 0,1503 Grm. H_2O oder 5,92 % H und 0,5481 Grm. CO_2 oder 52,68 % C.

Für Nitroamidophenetol $C_8H_{10}N_2O_3$ wird

	Berechnet:			Gefunden: I.	II.
C_8	= 96	=	52,74	52,55	52,68
H_{10}	= 10	=	5,49	5,91	5,92
N_2	= 28	=	15,45	—	—
O_3	= 48	=	26,42	—	—
	182		100,00		

Dass ich es hier mit einem Nitroamidophenetol und nicht mit einem Benzidinderivat zu thun hatte, dafür sprachen ausser der Analyse (Diäthoxydinitrobenzidin verlangt 53,04% C und 4,97% H) einmal der niedere Schmelzpunkt (96—97°) und dann seine Umsetzungsproducte, namentlich diejenigen, welche vermittelst der Diazoverbindung erhalten wurden.

Umsetzungsproducte des Nitroamidophenetols.

Salzsaures Nitroamidophenetol wurde in absolut wasserfreiem Alkohol gelöst und mit salpetriger Säure behandelt. Kühlt man die alkoholische Lösung gut ab, so scheidet sich nach einiger Zeit ein körnig-krystallinischer Niederschlag aus, der vollständiger auf Zusatz von wasserfreiem Aether gefällt wird. Dieses salzsaure Diazonitrophenetol

stellt kurze wasserhelle Prismen dar, die sich an der Luft rasch röthen, auf dem Platinblech lebhaft verpuffen und alle Eigenschaften der Diazoverbindungen zeigen. In Wasser sind sie leicht löslich.

Da die Natur dieses Körpers unzweifelhaft schien und mir nicht viel Material zu Gebote stand, wurde auf seine Analyse verzichtet und die salzsaure Diazoverbindung mit Alkohol gekocht.

Unter lebhafter Stickstoffentwicklung zersetzt sie sich und bildet, wie zu erwarten stand, ein Nitrophenetol, und zwar das durch seine grosse Krystallisationsfähigkeit und seinen süssen, anisartigen Geruch ausgezeichnete Paranitrophenetol. Nachdem die Stickstoffentwickelung aufgehört hatte, trat der Anisgeruch lebhaft auf; es wurde der Alkohol zum grössten Theil abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt, wobei sich der Nitroäther als braunes Oel abschied, das bald erstarrte. Aus Aether krystallisirte er in den charakteristischen, grossen, flachen Säulen; sie schmolzen bei 57°, erstarrten wieder bei 54° und zeigten einen constanten Siedepunkt bei 283° (Barometer 758 mm).

Dadurch ist seine Identität mit dem Paranitophenetol vollkommen erwiesen.

Diese Reaction beweist einmal, dass wir ein Nitroamidophenetol und nicht ein Diphenylderivat vor uns haben und zweitens dass die Nitrogruppe zum Hydroxyl in der Parastellung vorhanden ist. Dem Dinitroazophenetol, welches aus Orthoazophenetol entstanden ist, kommt also die Formel

$$\begin{array}{ll} & OC_2H_5\ (1) \\ C_6H_3 & NO_2\ (4) \\ & N\ (2) \\ & \| \\ & N\ (2) \\ C_6H_3 & NO_2\ (4) \\ & OC_2H_5\ (1) \end{array}$$

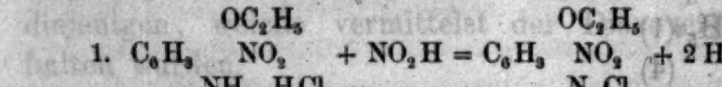
zu; aus ihm entstehen das Dinitrohydrazophenetol und das Nitroamidophenetol, in welchen beiden die Nitrogruppen in der Para-, die Hydrazo-, resp. Amidogruppe in der Orthostellung zum Hydroxyl sich befinden.

Diese Ueberführung des Nitroamidophenetols in den

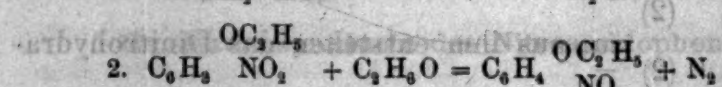
Paranitrophenoläthyläther geht so leicht vor sich, dass man den Aether sogar erhält, ohne vorher die reine Diazoverbindung darzustellen; man hat nur nöthig, in die salzsäurehaltige alkoholische Lösung der Base salpetrige Säure einzuleiten ohne abzukühlen, so dass die Flüssigkeit durch die Reactionswärme ins Kochen kommt. Man kann dann den entstandenen Phenoläther mit Wasser ausfällen und aus Aether umkrystallisiren.

Da die Umwandlung in den Paranitrophenoläthyläther so leicht vor sich geht, versuchte ich durch Kochen der Diazoverbindung mit Wasser den dem Nitroamidophenetol entsprechenden Nitrobrenzcatechinmonäthyläther zu erhalten. Diazirt man die wässrige, etwas freie Schwefelsäure enthaltende Lösung des schwefelsauren Nitroamidophenetols, so tritt, wenn die Diazirung vorbei ist und man die wässrige Lösung erwärmt, unter lebhafter Stickstoffentwickelung ein eigenthümlicher aromatischer Geruch auf. Lässt man die Lösung erkalten, nachdem die Stickstoffentwickelung aufgehört hat, so scheiden sich krystallinische Flitter aus, die in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Es ist kaum zweifelhaft, dass sich das Brenzcatechinderivat gebildet hat, doch musste ich aus Mangel an Material für jetzt von der Untersuchung desselben abstehen.

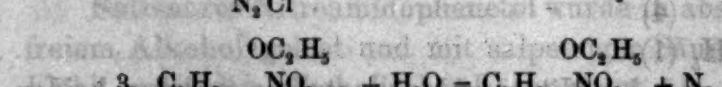
Die Umwandlung des Nitroamidophenetols in die Diazoverbindung und in den Paranitrophenoläthyläther respective den Nitrobrenzcatechinmonäthyläther wird durch folgende Gleichungen veranschaulicht:



1. $C_6H_3\begin{matrix}OC_2H_5\\NO_2\\NH_2.HCl\end{matrix} + NO_2H = C_6H_3\begin{matrix}OC_2H_5\\NO_2\\N_2Cl\end{matrix} + 2H_2O.$



2. $C_6H_3\begin{matrix}OC_2H_5\\NO_2\\N_2Cl\end{matrix} + C_2H_6O = C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\NO_2\end{matrix} + N_2 + C_2H_4O.$



3. $C_6H_3\begin{matrix}OC_2H_5\\NO_2\\N_2.HSO_4\end{matrix} + H_2O = C_6H_3\begin{matrix}OC_2H_5\\NO_2\\OH\end{matrix} + N_2 + H_2SO_4.$

Aus dem Nitroamidophenetol lässt sich durch Behandeln mit rauchender Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr

das freie Nitroamidophenol erhalten, doch muss die Temperatur ziemlich hoch gesteigert werden, da bei vierstündigem Erhitzen auf 155° sich nur wenig Chloräthyl abgespalten hatte und der Röhreninhalt zum grössten Theil aus noch unzersetztem salzsauren Nitroamidophenetol bestand. Eine Trennung des Phenetols vom Phenol gelingt, wenn man die Lösung mit kohlensaurem Natron zersetzt, es scheidet sich Nitroamidophenetol aus, während die Lösung durch Bildung von Nitroamidophenolnatrium braunroth gefärbt wird. Da dies Natriumsalz in Aether nicht löslich ist, kann es durch Ausschütteln von dem noch in Lösung befindlichen Nitroamidophenetol getrennt werden. Durch Salzsäure wird die braune Lösung des Natriumsalzes entfärbt, weil das Nitroamidophenetol frei wird, welches man durch Ausschütteln mit Aether der Lösung entziehen kann. Es scheidet sich beim Verdunsten des Aethers als bräunlichgelbes Oel aus, das durch Alkalien sofort dunkelbraunroth gefärbt, durch Säuren wieder entfärbt wird. Es scheint demnach mehr sauren als basischen Charakter zu besitzen. Eine weitere Untersuchung desselben wurde als ausserhalb des Rahmens der Arbeit liegend vorläufig unterlassen.

Parazophenetol.

Um Parazophenetol zu erhalten[1]) verfährt man genau, wie bei der Azirung des Orthonitrophenetols. Man löst also Paranitrophenetol (Siedepunkt 282—283°) in 8 bis 10 Theilen Alkohol und trägt Natriumamalgam ein. Die Reaction wird bald stürmisch, so dass die alkoholische Flüssigkeit ins Sieden kommt; dann kühlt man ab, weil bei allzuheftiger Einwirknng die Reduction bis zur Bildung von Amidophenetol fortschreitet. Erst gegen Ende der Reaction, das heisst, wenn beinahe alles Nitrophenetol verbraucht ist, und die Wasserstoffentwickelung abnimmt, erwärmte ich ein wenig auf dem Wasserbad, um die Reaction zu Ende zu führen. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt beim

[1]) Ich folgte in der Hauptsache der Vorschrift von Schmitt.

Erkalten der grösste Theil des in kaltem Alkohol schwer löslichen Azophenetols aus; die davon abfiltrirten Mutterlaugen geben mit Wasser versetzt einen weiteren Niederschlag von Azophenetol, der etwas Amidophenetol enthält, wenn die Reduction zu heftig vor sich gegangen war. Man entfernt letzteres durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure.

Die von dem Azophenetol und Amidophenetol abfiltrirten wässrigen Laugen ergaben beim Eindampfen einen gelbbraunen krystallisirten Rückstand, der alle Eigenschaften des Paranitrophenolnatriums zeigte. Zerlegt man das Salz durch eine Säure, so bekommt man Nitrophenol vom Schmelzpunkt 114°. Dieses Natriumsalz bildet sich durch Einwirkung der Natronlauge auf den Nitroäther, wodurch die geringe Ausbeute an Azophenetol (40% der berechneten) einigermassen Erklärung findet.

Das aus Alkohol umkrystallisirte Azophenetol stellt goldgelbe glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 158° dar.

Nitrirung des Parazophenetols.

Kalte concentrirte Salpetersäure wirkt kaum auf Parazophenetol ein; es wird ein geringer Theil desselben mit rother Farbe gelöst. Erwärmt man, so löst sich die gesammte Menge unter starker Entwickelung rother Dämpfe. Beim Erkalten der tiefrothen Lösung scheidet sich eine hellgelbe krystallinische Masse aus, die vollständige Fällung tritt aber erst auf Zusatz von Wasser ein.

Rothe rauchende Salpetersäure löst unter starker Erwärmung und lebhafter Gasentwickelung das eingetragene Azophenetol auf und scheidet beim Erkalten und auf Zusatz von Wasser ebenfalls eine krystallinische gelbe Masse aus, die sich, wie ihre Untersuchung ergab, von der durch Nitrirung des Azophenetols mit concentrirter Salpetersäure erhaltenen gar nicht unterschied. Da der Versuch, durch Nitrirung in Lösung von Eisessig ein homogenes Product zu erhalten, ebenfalls ein negatives Resultat ergab, wählte ich in der Folge zur Nitrirung immer rauchende Salpetersäure.

Das mit Wasser vollständig ausgefällte Nitroproduct

wurde zunächst mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis alle Salpetersäre entfernt war. In der wässrigen Lösung fand sich eine ziemlich bedeutende Menge Oxalsäure, die beim Eindampfen in grossen wasserhellen Krystallen erhalten wurde. Ihre Quantität war ungleich grösser, als bei der Nitrirung des Orthoazophenetols.

Die mit kaltem Wasser ausgewaschenen Nitrokörper wurden mit kochendem Wasser behandelt, so lange das Wasser noch gelb gefärbt war. Die heisse wässrige Lösung scheidet beim Erkalten lange wasserhelle Nadeln in geringer Menge ab.

Der in heissem Wasser unlösliche Rückstand wurde mit siedendem Alkohol behandelt. Es löste sich darin eine ziemlich beträchtliche Menge desselben, welche dem alkoholischen Filtrat eine schön gelbe Färbung ertheilte. Beim Erkalten der alkolischen Lösung schieden sich lange gelbe Nadeln aus, die sich beim Concentriren der Mutterlaugen noch beträchtlich vermehrten.

Der in siedendem Alkohol unlösliche Theil wurde mit kochendem Eisessig zu lösen versucht, was vollkommen gelang. Beim Erkalten der klaren Lösung krystallisirte daraus ein hell schwefelgelber Körper in sehr feinen Nadeln, die eine feinverfilzte Masse bildeten.

In der Hauptsache treten also bei der Nitrirung des Parazophenetols drei Körper auf: 1. ein in siedendem Wasser löslicher Körper, der sich bei der Untersuchung als Dinitrophenetol erwies; 2. eine in Alkohol lösliche Verbindung, die als Trinitroazoxyphenetol erkannt wurde und 3. ein in Alkohol unlöslicher Körper, dessen Untersuchung ergab, dass er mit dem vorigen isomer sei.

I. In Wasser lösliche Substanz:
Dinitrophenetol.

Die aus der wässrigen Lösung der Nitroproducte krystallisirenden Nadeln zeigten den Schmelzpunkt 84—85°. Die wässrige Lösung enthielt nach dem Erkalten noch eine geringe Menge der Substanz, welche ihr durch Ausschütteln

mit Aether entzogen wurde. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, zeigte die Substanz den constanten Schmelzpunkt 85°. Der durch mehrmaliges Umkrystallisiren vollständig gereinigte Körper bildet fast weisse, seidenglänzende Blättchen, die unter Wasser schmelzen, mit Wasserdämpfen flüchtig sind und dabei einen schwach anisartigen Geruch entwickeln. Aus heissem Wasser, in dem sie schwer löslich sind, krystallisiren sie in langen Nadeln.

Die Analyse der aus sehr verdünntem Alkohol mehrmals umkrystallisirten Substanz ergab Folgendes:

I. 0,1847 Grm. gaben 0,0645 Grm. H_2O oder 3,88 % H und 0,305 Grm. CO_2 oder 45,03 % C.

II. 0,2433 Grm. gaben 0,0802 Grm. H_2O oder 3,66 % H und 0,4097 Grm. CO_2 oder 45,92 % C.

III. Eine Stickstoffbestimmung nach Dumas' Methode gab mit 0,2025 Grm. bei 747,5 Mm. Luftdruck und 19,5° 25 Ccm. N oder 13,35 % N.

Für Dinitrophenetol $C_8H_8N_2O_5$ wird

	Berechnet:			Gefunden:		
				I.	II.	III.
C_8	= 96	=	45,28	45,03	45,92	—
H_8	= 8	=	3,77	3,88	3,66	—
N_2	= 28	=	13,21	—	—	13,35
O_5	= 80	=	37,74	—	—	—
	212		100,00			

Das Dinitrophenetol wurde mit rauchender Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 150° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres war ein starker Druck bemerkbar, es hatte sich Chloräthyl abgespalten, das an der Flamme mit grün gesäumtem Rande fortbrannte. Aus der salzsauren wässrigen Lösung krystallisirte ein Theil der Substanz in farrnkrautartigen, feinen Büscheln, der grössere Theil aber war als harzige, gelbbraune Masse ausgeschieden. Letzter krystallisirte aus verdünntem Alkohol in fast wasserhellen, hellgelb gefärbten Blättchen, welche den constanten Schmelzpunkt 102—103° zeigten. Denselben Schmelzpunkt besass auch die Krystallisation aus Wasser.

Die beiden von Hübner beschriebenen Dinitrophenole

zeigen die Schmelzpunkte 63—64° (β-Dinitrophenol aus Orthonitrophenol) und 113—114° (α-Dinitrophenol aus Paranitrophenol). Seinen Eigenschaften nach stimmt das vorliegende mit dem letzteren am meisten überein, jedoch differirt der Schmelzpunkt erheblich und es ist deshalb immer noch möglich, dass das von mir dargestellte ein drittes isomeres Dinitrophenol ist. Leider konnte ich keinen Vergleich anstellen, da mir die nach der Hübner'schen Methode dargestellten Dinitrophenole nicht zur Disposition standen.

II. In Alkohol lösliche Substanz:

Trinitroazoxyphenetol.

(Schmelzpunkt 168°.)

Nachdem die heisse, wässrige Lösung des Dinitrophenetols abfiltrirt war, blieb ein gelber Rückstand, der sich theilweise in siedendem Alkohol löste. Um alle in Alkohol lösliche Substanz von der unlöslichen zu trennen, musste öfters mit grossen Quantitäten des Lösungsmittels ausgekocht werden. Aus den ersten Auskochungen krystallisirte in reichlicher Menge ein Körper vom Schmelzpunkt 168°. Der aus den vereinigten späteren Auskochungen und von den Krystallisationen abfiltrirten Mutterlaugen beim Eindampfen auskrystallisirende Körper zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisiren denselben Schmelzpunkt.

Der reine Körper stellt lange, feine schwefelgelbe Nadeln dar, die sternförmig gruppirt sind und bei 168° schmelzen. In kaltem Alkohol sind sie schwer, in heissem Alkohol, in Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig leicht löslich und in Wasser unlöslich.

I. 0,2589 Grm. lieferten 0,089 Grm. H_2O oder 3,31 % H und 0,4305 Grm. CO_2 oder 45,34 % C.

II. 0,1895 Grm. gaben 0,0616 Grm. H_2O oder 3,61 % H und 0,3172 Grm. CO_2 oder 45,60 % C.

III. Eine nach Dumas ausgeführte Stickstoffbestimmung lieferte von 0,1809 Grm. 27 Ccm. N bei 21,2° und 753 Mm. Barometer oder 16,94 % N.

Für Trinitroazoxyphenetol $C_{16}H_{15}N_5O_9$ wird

	Berechnet:			Gefunden:		
				I.	II.	III.
C_{16}	= 192	=	45,60	45,34	45,60	—
H_{15}	= 15	=	3,56	3,81	3,61	—
N_5	= 70	=	16,62	—	—	16,94
O_9	= 144	=	34,22	—	—	—
	421		100,00			

III. In Alkohol unlösliche Substanz:

Trinitroazoxyphenetol.

(Schmelzpunkt 187°.)

Der bei Weitem grösste Theil der nitrirten Substanz war von siedendem Alkohol nicht gelöst worden. Kochte ich 20 Grm. des Gemenges dreimal mit je einem Liter Alkohol aus, so blieben noch etwa 15 Grm. ungelöst.

Dieser Rückstand löste sich schwer in siedendem Eisessig, leichter in Chloroform und Benzol, sehr leicht in heissem Essigäther, so dass ich letzteres Lösungsmittel anwandte, wenn ich den Körper zur Analyse rein haben wollte.

Er scheidet sich aus diesen Lösungsmitteln in sehr feinen, hellgelb gefärbten Nadeln aus, die oft eine spiralische Krümmung zeigen, oft büschelförmig oder federartig vereinigt erscheinen. Im Allgemeinen sind sie heller gefärbt und zarter, als die des Trinitroazoxyphenetols vom Schmelzpunkt 168°, unterscheiden sich aber hauptsächlich von jenen durch ihre Unlöslichkeit in Alkohol und Schwerlöslichkeit in Aether und Eisessig; auch liegt ihr Schmelzpunkt constant bei 187°.

I. 0,296 Grm. gaben 0,1055 Grm. H_2O oder 3,98 % H und 0,4957 Grm. CO_2 oder 45,67 % C.

II. 0,291 Grm. gaben 0,1057 Grm. H_2O oder 4,07 % H und 0,4896 Grm. CO_2 oder 45,88 % C.

III. 0,3156 Grm. gaben 0,1105 Grm. H_2O oder 3,88 % H und 0,5271 Grm. CO_2 oder 45,55 % C.

IV. Bei einer Stickstoffbestimmung nach Dumas lieferten 0,3570 Grm. bei 748 Mm. Bar. und 15° 53 Ccm. N oder 17,05 % N.

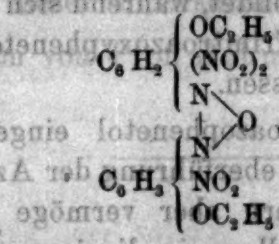
V. Ebenso gaben 0,3908 Grm. bei 14° und 752 Mm. Druck 56 Ccm. N oder 16,69 % N.

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass der Körper ein dem bei 168° schmelzenden Trinitroazoxyphenetol Isomeres ist.

Für $C_{16}H_{15}N_5O_9$ wird

	Berechnet:		Gefunden:				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_{16}	= 45,60		45,66	45,88	45,55	—	—
H_{15}	= 3,56		3,98	4,07	3,88	—	—
N_5	= 16,62		—	—	—	17,05	16,69
O_9	= 34,22		—	—	—	—	—
	100,00						

Die Constitutionsformel dieses und des vorhergehenden Körpers würde demnach folgende sein:



Das Trinitroazoxyphenetol verhält sich gegen Säuren äusserst indifferent. Von Schwefelsäure wird es gelöst, aber auf Zusatz von Wasser wieder ausgeschieden. Von Salpetersäure wird es nicht weiter verändert. Ein Versuch, dasselbe mit Salpetersäure weiter zu nitriren, oder durch Oxydation daraus ein Trinitrophenetol neben dem oben beschriebenen Dinitrophenetol zu erhalten, blieb erfolglos.

Von rauchender Salzsäure wird es sogar im zugeschmolzenen Rohr bei einer Temperatur von fast 200° nicht angegriffen, ebensowenig von concentrirter Bromwasserstoffsäure, wogegen es von Jodwasserstoffsäure unter massenhafter Jodabscheidung vollständig zersetzt wird. Die Masse war dermassen verharzt, dass sie nicht weiter untersucht werden konnte.

Alkoholische Kali- und Natronlauge wirken ebenfalls energisch darauf ein, doch konnten keine krystallisirenden Zersetzungsproducte erhalten werden.

Mit Schwefelammonium kann man das Trinitroazoxyphenetol reduciren, doch bilden sich dabei verschiedene Körper, deren Trennung durch den beigemengten Schwefel ausserordentlich erschwert wird; bis jetzt ist es mir noch nicht gelungen, befriedigende Resultate daraus zu bekommen, doch hoffe ich später über solche berichten zu können.

Von Zinn und Salzsäure endlich wird der Körper in wässriger Lösung gar nicht angegriffen, in alkoholischer Lösung aber geht beim Erwärmen eine tiefer eingreifende Zersetzung vor sich.

Es werden, um die gewonnenen Erfahrungen zu recapituliren, beim Nitriren des Orthoazophenetols zwei isomere Dinitroazophenetole gebildet, während sich aus dem Parazophenetol zwei isomere Trinitroazoxyphenetole und ein Dinitrophenetol erhalten lassen.

Die in das Orthoazophenetol eingetretenen Nitrogruppen gestatten die Ueberführung der Azo- in die Hydrazoverbindung, verhindern aber vermöge ihres negativen Charakters die Umwandlung in die isomere Diphenylbase. Es tritt vielmehr die bemerkenswerthe Umsetzung des nitrirten Hydrazophenetols in Dinitroazophenetol und Nitroamidophenetol ein. Letzteres besitzt noch schwach basischen Charakter und bildet gut charakterisirte Salze, während das durch Abspalten der Aethylgruppe daraus erhaltene Nitroamidophenol einen sauren Charakter zeigt.

Auffallend ist es, dass bei der Nitrirung des Parazophenetols die Reaction anscheinend so anormal verläuft. Während in der Orthoreihe bei der Nitrirung zwei symmetrische Dinitroazophenetole entstehen, treten in der Parareihe nicht nur drei Nitrogruppen ein, sondern es wird auch die Azogruppe zur Azoxygruppe, ja theilweise, unter vollständiger Aufhebung der Stickstoffbindung, zur Nitrogruppe oxydirt.

Dieses Verhalten des Parazophenetols gegen Salpetersäure wird weniger auffallend durch Vergleichung mit den

Resultaten, die H. Petriew[1]) bei der Nitrirung von Azobenzol und Azotoluol erhielt. Dort wie in unserem Falle, treten drei Nitrogruppen ein und wird die Azogruppe oxydirt, ja selbst das unserem Dinitrophenetol entsprechende Dinitrobenzol wird gebildet. Dieselben Verbindungen erhielt G. A. Schmidt[2]) in ähnlicher Weise.

Es verhält sich also das Parazophenetol den Azoderivaten der Kohlenwasserstoffe bei der Nitrirung analog, während das Orthoazophenetol ein abweichendes Verhalten zeigt.

Es bedarf noch einer grossen Menge von Arbeiten, bis die Reactionen der Ortho- und Paraderivate genügend bekannt sein werden, um die Gesetze, nach denen sie verlaufen, fixiren zu können und bin ich augenblicklich mit der Fortsetzung dieser Untersuchungen beschäftigt.

Laboratorium von Prof. Schmitt am Polytechnicum zu Dresden.

Ueber die äthylirten Orthoamidophenetole und Orthoamidophenole;

von

Dr. M. Förster.

Die hohe Bedeutung, welche die von A. W. Hofmann vor circa dreissig Jahren zuerst dargestellten und in seinen „Beiträgen zur Kenntniss der flüchtigen organischen Basen“[3]) näher beschriebenen substituirten Aniline sowohl in der Wissenschaft, als auch in der Technik gewonnen haben, ist bekannt. Dem Anilin sehr nahe stehende Abkömmlinge des Benzols sind die Oxyaniline oder Amidophenole; es

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 6, 557 (Corr.).
[2]) Zeitschr. f. Chem. 1869, 421.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 74, 117 ff.

ist aber bis jetzt noch nicht versucht worden, die Amidwasserstoffe derselben auch wie im Anilin durch Alkoholradicale zu ersetzen. Versuche in dieser Richtung schienen mir aber — sobald sie zu den gewünschten Resultaten führten — um deswillen von Wichtigkeit, weil durch den Vergleich dieser substituirten Oxyaniline mit den entsprechenden Anilinderivaten eine ganze Reihe wissenschaftlich und auch technisch interessanter Beziehungen sich ergeben konnten.

Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, habe ich nachstehende Experimentaluntersuchung, die sich aber bis jetzt nur auf das Orthoamidophenol erstreckt, ausgeführt.

Zunächst entstand die Frage, ob der Ersatz der Amidwasserstoffe des Amidophenols durch Alkoholradicale sich eben so leicht vollziehen würde, wie bei dem Anilin. Bei letzterem bedarf es zur Einleitung dieser Reaction des blosen Stehenlassens eines Gemisches von Anilin und Brom oder Jodalkyl bei Zimmertemperatur. Da indessen bei dem Amidophenol das Hydroxyl voraussichtlich die Einwirkung des Brom- oder Jodalkyls beeinflussen konnte, so stellte ich mir das dem Anilin viel ähnlichere Amidophenetol dar und unterwarf dieses der Reaction. Von den alkylirten Amidophenetolen aus war es dann später möglich, durch Abspalten des Aethyls mittelst concentrirter Jod-, Brom- oder Chlorwasserstoffsäure zu den alkylirten Amidophenolen zu gelangen.

Darstellung des Orthoamidophenetols.

Bei der Darstellnng des Orthoamidophenetols schlug ich folgenden Weg ein: Im Anfange bediente ich mich der schon längst bekannten Methode, Orthonitrophenetol vermittelst Zinn und Salzsäure zu reduciren und die Lösung des salzsauren Orthoamidophenetol-Zinnchlorürs durch Schwefelwasserstoff vom Zinn zu befreien. Dieses Verfahren hat aber entschiedene Mängel. Erstens musste die beim Amidiren erhaltene Flüssigkeit durch Eindampfen von der Hauptmasse der noch vorhandenen freien Salz-

säure, welche das Ausfällen des Zinns bedeutend erschwert, befreit, dann der Rückstand wieder mit einem ganz beträchtlichen Quantum Wasser verdünnt werden, da aus concentrirten Lösungen des salzsauren Orthoamidophenetol-Zinnchlorürs das Zinn nur sehr schwierig vollkommen ausfällt, und schliesslich war es noch nöthig, das vom Zinnsulfür erhaltene Filtrat durch Verdampfen unter Einleiten von Schwefelwasserstoff zu concentriren. Wie umständlich und zeitraubend diese Operationen sind, braucht nicht betont zu werden. Dazu kommt zweitens der Uebelstand, dass man bei nicht genügendem Auswaschen des schlammig abgeschiedenen Zinnsulfürs leicht Materialverlust erleidet und drittens, dass nach dem Zersetzen der wässrigen Lösung des salzsauren Orthoamidophenetols mittelst Natronlauge oder Natriumcarbonat das Ausziehen des ausgeschiedenen Orthoamidophenetols mit Aether aus der alkalischen Flüssigkeit bei halbwegs grossen Mengen eine sehr unangenehme Arbeit ist.

Da nun das freie Orthoamidophenetol sich mit Wasserdämpfen leicht verflüchtigt und, wie ich beobachtete, in alkalischer Flüssigkeit verhältnissmässig ziemlich beständig ist — während die Amidophenole in dieser äusserst leicht oxydirbar sind — so versuchte ich, das Nitrophenetol mit dem billigeren Eisen und Essigsäure zu reduciren und die gebildete Amidoverbindung nach dem Zersetzen des essigsauren Salzes durch Alkalien mit Wasserdämpfen überzutreiben. Diese Methode, sowie weitere Versuche, Zink und Essigsäure oder Salzsäure, oder auch Zinkstaub und Essigsäure zum Reduciren zu benutzen, gaben jedoch wegen des gleichzeitigen Auftretens schwer weiter amidirbarer, schwarzer Flocken, die wahrscheinlich aus Azo- und Azoxyphenetol bestanden, keine guten Resultate.

In günstiger Weise verläuft aber die Darstellung des Amidophenetols, wenn man nach folgender Art operirt: Reines Orthonitrophenetol (Siedepunkt 267—268° C. bei 757 mm. Bar.) wird, da es mit Wasserdämpfen ebenfalls flüchtig ist, in einem geräumigen Kolben mit Rückflusskühler nach der alten Methode mittelst Zinn und Salzsäure

reducirt, und die vom Zinn abgegossene, klare Flüssigkeit hierauf, um beim nachherigen Kochen ein zu starkes Stossen zu vermeiden, mit so viel möglichst concentrirter Natronlauge versetzt, dass sich wenigstens ein grosser Theil des neben dem Orthoamidophenetol ausgeschiedenen Zinnoxydulhydrats wieder auflöst. Die milchartig getrübte Flüssigkeit füllt man in eine kupferne Retorte, welche mit einem Kühler verbunden und über freiem Feuer erhitzt wird. Leitet man ausserdem noch Wasserdampf in dieselbe ein, so destillirt das freie Orthoamidophenetol mit dem Wasser über. Man setzt die Destillation so lange fort, bis reines Wasser übergeht. Das Destillat besteht nach beendigter Operation aus zwei Schichten, von denen die untere reines Orthoamidophenetol, das etwas Wasser aufgelöst enthält, und die obere eine Emulsion von Wasser und Amidoäther ist. Die untere Schicht wird abgehoben und die obere zwei bis drei Mal mit Aether extrahirt. Der ätherische Extract wird zu dem abgehobenen Amidoäther gegossen und das Gemisch über Chlorcalcium getrocknet. (Reines Orthoamidophenetol ist mittelst Chlorcalcium wegen der öligen Beschaffenheit des ersteren nicht trocken zu bekommen; es muss daher mindestens mit dem gleichen Volumen Aether verdünnt sein.) Nach dem Trocknen unterwirft man die ätherische Lösung der fractionirten Destillation und erhält so das Orthoamidophenetol als eine bei 229° C. und 756 mm. Bar. constant siedende, vollständig farblose, am Licht und an der Luft sich aber rasch bräunende Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, brennendem Geschmack und öliger Beschaffenheit. Bei — 21° C. wird dieselbe noch nicht fest. Die Ausbeute beträgt 94,3 % der berechneten Menge.

Einwirkung des Brom- resp. Jodäthyls auf Orthoamidophenetol.

Zunächst machte ich den Versuch, das Brom- resp. Jodäthyl ohne Wärmezufuhr auf das Orthoamidophenetol einwirken zu lassen. Es geht auch hier — wie beim Anilin

— eine Umsetzung beider Substanzen vor sich; indessen nimmt dieselbe einen langsameren, weniger lebhaften und nicht so vollkommenen Verlauf, als bei diesem. Will man die Reaction ohne besondere Wärmezufuhr sich vollziehen lassen, so muss man ein Gemisch von Amidophenetol mit überschüssigem Brom- oder Jodäthyl mindestens einen Tag lang der Zimmertemperatur aussetzen. Man erhält dann prachtvolle Krystallisationen; das mit Bromäthyl erhaltene Product bestand aus dicken, farblosen, schief rhombischen Prismen, das durch Einwirkung von Jodäthyl gewonnene in langen, schwach gelblich gefärbten, vierseitigen, schief rhombischen Säulen. Die nähere Untersuchung dieser so dargestellten Körper ergab jedoch, dass dieselben ausser dem brom- resp. jodwasserstoffsauren Salz des monoäthylirten Orthoamidophenetols noch grössere oder kleinere Mengen brom- resp. jodwasserstoffsaures Amidophenetol enthielten. Es geht daraus hervor, dass — wie beim Anilin dies nur bei Mangel an Brom- resp. Jodäthyl von Hofmann beobachtet wurde — gleichzeitig zwei Processe neben einander verlaufen müssen, von denen der durch die nachfolgende Gleichung II repräsentirte jedoch nur eine untergeordnete Rolle spielt:

I. $C_6\begin{cases} H_4 \\ OC_2H_5 \\ NH_2 \end{cases} + BrC_2H_5 = C_6\begin{cases} H_4 \\ OC_2H_5 \\ N\overset{H}{C_2H_5}\,HBr \end{cases}$

Amidophenetol. — Bromwasserstoffsaures monoäthyl. Amidophenetol.

II. $2C_6\begin{cases} H_4 \\ OC_2H_5 \\ NH_2 \end{cases} + BrC_2H_5 = C_6\begin{cases} H_4 \\ OC_2H_5 \\ NH_2HBr \end{cases} + C_6\begin{cases} H_4 \\ OC_2H_5 \\ N\overset{H}{C_2H_5} \end{cases}$

Bromwasserstoffs. Amidophenetol. — Monoäthyl. Amidophenetol.

Ein solches Gemisch von Salzen des Amidophenetols und der monoäthylirten Base ist sehr schwer zu trennen und kann leicht daran erkannt werden, dass es sich an der Luft nach einiger Zeit bräunlich färbt, während das reine

bromwasserstoffsaure monoäthylirte Orthoamidophenetol bei längerem Stehen eine prächtige, pfirsichrothe Farbe annimmt.

Erwärmt man eine Mischung von Amidophenetol und Bromäthyl, so steigert sich die Temperatur nicht, wie beim Anilin, durch die Reactionswärme bis zum freiwilligen Sieden der Masse. Erhitzte ich dagegen das Gemisch beider Substanzen in einem Kolben mit Rückflusskühler, so beobachtete ich, dass dann — und noch mehr bei Anwendung von Jodäthyl — die Aethylirung weiter ging und neben dem Salz des monoäthylirten Orthoamidophenetols auch das der diäthylirten Base gebildet wurde. Die Salze der letzteren sind von so charakteristischer physikalischer Beschaffenheit, dass sie sich, wenn sie in nicht zu geringen Mengen vorhanden sind, leicht erkennen lassen. Da aber die Trennung der monoäthylirten von der diäthylirten Base ebenfalls mit grossen Schwierigkeiten verknüpft ist, so suchte ich nach einem Wege das monoäthylirte Orthoamidophenetol frei von diäthylirtem darzustellen. Es gelang mir dies in folgender Weise:

100 Grm. reines, trockenes Orthoamidophenetol werden mit 84 Grm. trockenem Bromäthyl (etwas mehr als die theoretische Menge) in einen dicken Filtrirkolben gebracht und letzterer mit einem gut schliessenden Kork, welcher mit einer Drahtbandage am Halse der Flasche befestigt wird, verschlossen. Den Kolben erhitzte ich in einem Wasserbade 4—5 Stunden auf 60° C. Die Masse, welche erst dickflüssig wird, erstarrt dann vollständig zu einem fast farblosen Krystallkuchen.

Zusatz von Alkohol ist zu vermeiden, da dieser die Bildung der diäthylirten Base befördert (siehe diese). Der glatte Verlauf des Processes zeigt sich sofort, wenn der Inhalt der Flasche, welche nach dem Erkalten unter keinem Drucke steht, sich in warmem Wasser zu einer vollständig klaren, schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit auflöst.

Monoäthylirtes Orthoamidophenetol.

Man erhält diese Base im Zustande der Reinheit, wenn man die wie oben dargestellte Lösung des bromwasserstoff-

sauren Salzes mittelst Natronlauge oder Natroncarbonat zerlegt. Die frei gewordene Base, die sich theils auf der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelt, theils in derselben suspendirt bleibt, wird mit Aether ausgezogen, der ätherische Extract über Chlorcalcium getrocknet und dann der fractionirten Destillation unterworfen. Die so gewonnene Base ist eine bei 234—236° und 751 Mm. Bar. constant siedende, vollständig farblose, stark lichtbrechende, eigenthümlich riechende Füssigkeit von beissendem Geschmack, welche bei — 21° noch nicht erstarrt und an der Luft oder auch nur am Licht sich allmählich rothbraun färbt. Das specifische Gewicht derselben wurde bei 18,3° zu 1,021 gefunden. In Wasser ist dieselbe äusserst wenig löslich, dagegen nimmt sie ihrerseits kleine Mengen Wasser auf, welche ihr nur durch Verdünnen mit Aether und Trocknen des Gemisches über Chlorcalcium vollkommen wieder entzogen werden können. Sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig und mit Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und Methylalkohol in allen Verhältnissen mischbar; sehr wenig Aethylalkohol bildet mit derselben eine Emulsion, bei Zusatz von mehr Aethylalkohol entsteht jedoch sofort eine klare Lösung.

Beim Behandeln mit Chlorkalklösung zeigt sie nicht mehr die charakteristische, violette Färbung des Orthoamidophenetols, sondern es tritt in diesem Falle unter lebhafter Erwärmung erst Bräunung ein, die sich fast bis zur Schwärzung steigert, worauf sich schwarzbraune Flocken abscheiden, die in Aether löslich sind. Die ätherische Lösung derselben hinterlässt ein schwarzbraunes Oel von eigenthümlichem Geruch.

Ganz ähnlich verhält sich das monoäthylirte Orthoamidophenetol gegen Bromwasser. Anfangs bewirkt dieses eine gelbe Trübung, die schnell in eine dunkelviolette und dann in eine rothbraune Färbung überspringt, worauf sich schwarze Flocken ausscheiden. Die ätherische Lösung der letzteren hinterlässt beim Verdampfen des Aethers ein dem Terpentinöl ähnlich riechendes braunes Oel.

Chromsaures Kali und Schwefelsäure bewirken ebenfalls eine braunrothe Färbung.

Lässt man direct Brom auf die Base einwirken, so findet eine höchst heftige Reaction statt unter Verharzung der Masse.

Behandelt man die Base in einer Lösung von Chloroform mit Chlorkalk, so geht, analog der von R. Schmitt[1]) zuerst studirten Einwirkung des letzteren auf Anilin, eine unter Erwärmung glatt verlaufende Reaction vor sich. Die vom Chlorkalk abfiltrirte Lösung hinterlässt beim Verdunsten des Chloroforms eine deutliche Krystallisation, welche höchst wahrscheinlich aus einer Azoverbindung besteht.

Chloracetyl wirkt unter starker Erwärmung und zischendem Geräuch sehr heftig auf die Base ein. Das Reactionsproduct, eine zähe, gelatinöse Masse, die auch nach längerem Stehen keine Neigung zur Krystallisation zeigt, ist jedenfalls das acetylirte monoäthylirte Orthoamidophenetol.

Näher auf diese interessanten Umsetzungsproducte der Base einzugehen, musste ich vorerst aufgeben.

Mit Schwefelkohlenstoff behandelt, entwickelte die Base keinen Schwefelwasserstoff, wie dies beim Aethylanilin der Fall ist; ebensowenig zerlegt sie Ammonsalze unter Entwickelung von Ammoniak; ein Beweis für die schwächere basische Natur des monoäthylirten Orthoamidophenetols im Vergleich mit Anilin.

Auffällig ist ferner, dass die Base nur 6° höher siedet, als Orthoamidophenetol, während Aethylanilin einen um 22° höheren Siedepunkt als Anilin besitzt.

Die Verbrennung der Base mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale lieferte folgende Resultate:

I. 0,4209 Grm. Substanz gaben 1,1191 Grm. CO_2 = 72,51 % C und 0,3466 Grm. H_2O = 9,15 % H.

II. 0,2427 Grm. Substanz gaben 0,6449 Grm. CO_2 = 72,47 % C und 0,1935 Grm. H_2O = 8,86 % H.

III. 0,6350 Grm. Substanz gaben 45,6 Ccm. Stickstoff von 10° und

[1]) Dies. Journ. [2] 18, 196.

dem bei 8° beobachteten Barometerstand von 756 Mm.; entsprechend 44,55 Ccm. von 0° und 760 Mm. = 8,80 % N.

Die Formel $C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\\N\begin{matrix}H\\C_2H_5\end{matrix}\end{cases} = C_{10}H_{15}NO$

	verlangt:			Gefunden: I.	II.	III.
C_{10}	= 120	=	72,727	72,51	72,47	—
H_{15}	= 15	=	9,091	9,15	8,86	—
N	= 14	=	8,485	—	—	8,80
O	= 16	=	9,697	—	—	—
	165		100,000			

Das monoäthylirte Orthoamidophenetol bildet gut krystallisirende Salze. In Wasser sind dieselben sehr leicht löslich, jedoch nicht so leicht wie die Aethylanilinsalze, da sie aus Wasser unkrystallisirbar sind, während Hofmann von den Salzen des entsprechenden Anilinderivates kein einziges aus wässriger Lösung krystallisirt erhalten konnte. In Alkohol sind sie ebenfalls sehr leicht löslich; unlöslich dagegen in Aether; man kann deshalb ein Gemisch von 4 Theilen Aether und 1 Theil Alkohol, in welchem sie schon sehr schwer löslich sind, zum Auswaschen derselben — um etwa unzersetzte, freie Base zu entfernen — benutzen.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das monoäthylirte Orthoamidophenetol mit schön rothvioletter Farbe, die aber bei Zusatz von Wasser sofort in ein schmutziges Gelb übergeht.

Bromwasserstoffsaures monoäthylirtes Orthoamidophenetol.

Dieses Salz, auf die oben beschriebene Weise dargestellt, wird zu seiner Reinigung in möglichst wenig heissem Wasser gelöst. Beim Erkalten und langsamem Verdunsten des Wassers (am besten im Exsiccator) schiesst dasselbe an den Wänden des Gefässes als Krystallkruste an. Sehr schön ausgebidete Krystalle erhält man, wenn man reines monoäthylirtes Orthoamidophenetol in wenig, nicht zu con-

centrirter Bromwasserstoffsäure löst und dann rauchende Bromwasserstoffsäure, in welcher das Salz schwer löslich ist, zusetzt. Nach einiger Zeit krystallisirt das gebildete Salz in schönen, farblosen, schief rhombischen Tafeln aus, welche sich an der Luft schön pfirsichroth färben.

Bei der Analyse des im luftleeren Raume über Schwefelsäure und Kalihydrat bis zum constanten Gewicht getrockneten Salzes lieferten

I. 0,1222 Grm. angewandter Substanz 0,0949 Grm. Bromsilber = 33,04 % Brom. (Zur Bestimmung des letzteren wurde die Substanz mit Kalk geglüht.)

II. 0,3985 Grm. Substanz gaben 0,7174 Grm. CO_2 = 49,09 % C und 0,2461 Grm. H_2O = 6,86 % H.

Nach der Formel $C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\\N\begin{matrix}H\\C_2H_5\end{matrix}\end{cases}.HBr = C_{10}H_{16}NOBr$ wird

	berechnet:			gefunden: I.	II.
C_{10}	= 120	=	48,78	—	49,09
H_{16}	= 16	=	6,51	—	6,86
Br	= 80	=	32,52	33,04	—
NO	= 30	=	12,19	—	—
	246		100,00		

Bei vorsichtigem Erwärmen sublimirt das Salz nach vorhergehendem Schmelzen in langen, weissen Nadeln; bei raschem und starkem Erhitzen spaltet es sich, analog dem bromwasserstoffsauren Aethylanilin, in Bromäthyl und Orthoamidophenetol. Ersteres sinkt, wenn man das Destillationsproduct mit Salzsäure behandelt, ungelöst zu Boden.

Jodwasserstoffsaures monoäthylirtes Orthoamidophenetol.

Die Darstellung dieses Salzes ist der des bromwasserstoffsauren analog. Es bildet schief rhombische, schwach gelblich gefärbte Blättchen oder Säulen, oft von beträchtlicher Grösse, die in feuchtem Zustande ein lebhaftes Farbenspiel zeigen. Bei schnellem Erstarren krystallisirt es in fächerartig vereinigten Nadeln.

Die Analyse dieses Salzes ergab folgendes Resultat:

I. 0,3744 Grm. Substanz lieferten 0,5680 Grm. CO_2 oder 41,37 % C und 0,1948 Grm. H_2O = 5,78 % H.

II. 0,3188 Grm. Substanz gaben 0,4791 Grm. CO_2 = 40,99 % C und 0,1698 Grm. H_2O = 5,71 % H.

III. 0,5883 Grm. Substanz gaben 0,4766 Grm. AgJ = 43,77 % J.

Die Zusammensetzung des Salzes

	verlangt:			gefunden:		
				I.	II.	III.
C_{10}	= 120	=	40,96	41,37	40,99	—
H_{16}	= 16	=	5,46	5,78	5,71	—
J	= 127	=	43,35	—	—	43,77
NO	= 30	=	10,23	—	—	—
	293		100,00			

Bei sehr vorsichtigem Erhitzen kann es ebenfalls in weissen Nadeln sublimirt werden. Vorher schmilzt es zu einer bräunlichen Flüssigkeit. Bei starkem Erhitzen zerfällt es analog dem bromwasserstoffsauren Salz in Jodäthyl und Orthoamidophenetol.

Chlorwasserstoffsaures monoäthylirtes Orthoamidophenetol.

Löst man monoäthylirtes Orthoamidophenetol in wenig mässig concentrirter Salzsäure und setzt dann rauchende Salzsäure, in welcher das Salz, ganz wie das entsprechende Anilinsalz, schwer löslich ist, im Ueberschuss zu, so scheiden sich nach einiger Zeit lange, farblose, durch einander geworfene Prismen von chlorwasserstoffsaurem monoäthylirten Orthoamidophenetol aus, die der Form nach dem vorhin beschriebenen Salze ähneln. Bei langsamem Erhitzen kann es ebenfalls sublimirt werden.

Seine Zusammensetzung entspricht der Analyse nach der Formel $C_6H_4\begin{cases} O\,C_2H_5 \\ N\,\overset{H}{\underset{C_2H_5}{}} \end{cases}.HCl$. Letztere verlangt einen Gehalt von 17,62 % Chlor; gefunden wurden bei 0,4727 Grm. angewandter Substanz 0,3399 Grm. Chlorsilber; entsprechend einem Gehalte von 17,79 % Chlor.

Salzsaures monoäthylirtes Orthoamidophenetol-Platinchlorid

erhält man leicht, sobald man monoäthylirtes Orthoamidophenetol in mässig concentrirter Salzsäure löst und der Lösung concentrirtes Platinchlorid in genügender Menge zufügt. Wird dann dieser Mischung concentrirte rauchende Salzsäure im Ueberschuss zugesetzt, so scheidet sich nach kurzem Stehen das salzsaure Orthoamidophenetol-Platinchlorid in langen, schief rhombischen, gelblich gefärbten Prismen oder Täfelchen aus. In Wasser ist es, wie das entsprechende, so charakteristische Aethylanilinsalz, äusserst leicht löslich. Das Kochen in wässriger Lösung verträgt es nicht; es tritt in diesem Falle tief braunrothe Färbung und schliesslich Trübung unter Ausscheidung von Platin ein. Aus diesem Grunde ist auch nicht rathsam, das Salz aus heisser, wässriger Lösung durch Verdampfen des Wassers darstellen zu wollen. In Alkohol ist es ebenfalls sehr leicht löslich; schwer löslich dagegen in einem Gemisch von 1 Theil Alkohol mit 3—4 Theilen Aether. Zur Reindarstellung der Krystalle wäscht man sie deshalb, nachdem man sie abgesogen hat, mit einem solchen Gemisch zur Entfernung des überschüssigen Platinchlorids aus und trocknet sie dann im Exsiccator.

Die Analyse des so erhaltenen Salzes ergab bei 0,3855 Grm. angewandter Substanz 0,1016 Grm. oder 26,35 % metallisches Platin. Dieser Procentsatz entspricht der Zusammensetzung

$$\left(C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\\ N\begin{matrix}H\\ C_2H_5\end{matrix}\end{cases}.HCl\right)_2.PtCl_4;$$

dem diese fordert 26,59 % Platin.

Oxalsaures monoäthylirtes Orthoamidophenetol.

Versetzt man eine alkoholische Lösung von monoäthylirtem Orthoamidophenetol mit einer alkoholischen Lösung von Oxalsäure, welche genau die zur Neutralisation der Base nöthige Menge Oxalsäure enthält, so krystallisirt nach dem Verdunsten des überschüssigen

Alkohols im Exsiccator ein farbloses Salz in kurzen, harten, dicken Prismen aus.

Das Salz ist ziemlich leicht löslich in Wasser; die wässrige Lösung färbt sich beim Eindampfen bräunlich. Bei starkem Erhitzen zersetzt es sich vollkommen unter Verkohlung.

0,5071 Grm. dieses Salzes gaben 1,1638 Grm. CO_2 = 62,59 % C und 0,3509 Grm. H_2O = 7,69 % H. Dieser Procentgehalt entspricht dem neutralen Salze, denn dessen Zusammensetzung

$$\left(C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\\ N\begin{matrix}H\\ C_2H_5\end{matrix}\end{cases}\right)_2\begin{matrix}OH—CO\\ |\\ OH—CO\end{matrix}$$

	verlangt:			gefunden:
C_{22}	= 264	=	62,86	62,59
H_{32}	= 32	=	7,62	7,69
N_2	= 28	=	6,67	—
O_6	= 96	=	22,85	—
	420		100,00	

Schwefelsaures monoäthylirtes Orthoamidophenetol

erhält man, wenn monoäthylirtes Orthoamidophenetol in wenig verdünnter Schwefelsäure gelöst wird und die Lösung im Exsiccator zur Verdunstung gelangt. Anfangs bildet sich ein dicker Syrup, nach längerem Stehen scheiden sich indessen kleine, farblose, rhombische Täfelchen ab, welche theils schuppenartig über einander gelagert, theils kettenartig mit einander verbunden sind.

Salpetersaures monoäthylirtes Orthoamidophenetol

bildet sich beim Auflösen von monoäthylirtem Orthoamidophenetol in wenig verdünnter Salpetersäure und Stehenlassen der Lösung im Exsiccator. Es bildet lange, rhombische, farblose Säulen, die sich von der schwarzbraunen Mutterlauge, welche aus Oxydationsproducten des monoäthylirten Orthoamidophenetols besteht, sehr gut trennen lassen.

Eine theilweise Oxydation der monoäthylirten Base ist selbst beim Behandeln derselben mit sehr verdünnter Salpetersäure in der Kälte nicht zu vermeiden. Schon bei schwachem Erwärmen tritt eine dunkelbraune Färbung, bei stärkerem Erhitzen Abscheidung humusartiger Substanzen ein.

Die Neutralisation der Base mit starken Mineralsäuren erfolgt unter starker Erwärmung; dennoch reagiren die wässrigen Lösungen der Salze selbst noch schwach sauer.

Die interessante Umsetzung des Aethylanilins vermittelst salpetriger Säure in Nitrosoäthylanilin veranlasste mich, auch das Verhalten des monoäthylirten Orthoamidophenetols gegen dieses Reagens zu studiren. Es muss, wenn der Process hier wie beim Aethylanilin verläuft, monoäthylirtes Orthoamidonitrosophenetol gebildet werden:

$$C_6\begin{cases} H_4 \\ O\,C_2H_5 \\ N\begin{matrix} H \\ C_2H_5 \end{matrix} \end{cases} + N\begin{matrix} OH \\ O \end{matrix} = C_6\begin{cases} H_4 \\ O\,C_2H_5 \\ N\begin{matrix} NO \\ C_2H_5 \end{matrix} \end{cases} + H_2O.$$

Ich löste deshalb salzsaures monoäthylirtes Orthoamidophenetol in etwas absolutem Alkohol auf und leitete unter Eisabkühlung einen langsamen Strom von salpetriger Säure ein. Nach beendigter Reaction verdünnte ich die Lösung mit Wasser; es schied sich ein bräunlich gefärbtes Oel auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab, das alsbald zu heller gefärbten Krystallen erstarrte. Zu demselben Resultate, nur mit weniger guter Ausbeute, kam ich, wenn ich statt des salzsauren Salzes des monoäthylirten Orthoamidophenetols die freie Base anwandte. Das Oel löste sich sehr leicht in Aether, weshalb ich auch die Mutterlauge mit Aether extrahirte. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde der Rückstand aus Alkohol, worin er schwerer löslich ist, als in Aether, umkrystallisirt. Das so erhaltene Product bildete schwach gelblich gefärbte Säulen, die oft centimeterlang waren. Gegen Säuren und Alkalien verhielten sich dieselben vollständig indifferent; beim Erhitzen zeigten sie nach vorhergehendem Schmelzen eine lebhafte Verbrennung. Sie besitzen einen eigenthümlich süsslichen

Geruch, der besonders beim Zerreiben zwischen den Fingern deutlich hervortritt. An der Luft ist die Substanz beständig. Die Analyse lieferte folgende Werthe:

I. 0,2363 Grm. Substanz gaben 0,4308 Grm. CO_2 = 49,73 % C und 0,1217 Grm. H_2O = 5,71 % H.

II. 0,2212 Grm. Substanz gaben 0,4070 Grm. CO_2 = 50,18 % C und 0,1125 Grm. H_2O = 5,64 % H.

III. 0,2408 Grm. Substanz gaben 38,3 Ccm. Stickstoff von 19,5° und dem Barometerstand 757 Mm. bei 21° = 18,13 % N.

Diese Zahlen stimmen mit der Formel $C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\N\\NO\\C_2H_5\end{matrix}$ nicht überein; denn diese verlangt C = 61,856 %; H = 7,216 % und N = 14,433 %. Dagegen folgt aus der Analyse das gegenseitige Verhältniss von C : H : N : O wie etwa 4 : 5,5 : 1,3 : 1,6. Diesem Verhältniss kommt die Formel $C_{10}H_{13}N_3O_4$ am nächsten. Es würde dies ein monoäthylirtes Orthomononitroamidonitrosophenetol vorstellen. Aus der Formel

$$C_6\begin{cases}H_3\\NO_2\\OC_2H_5\\N\begin{matrix}NO\\C_2H_5\end{matrix}\end{cases}$$

würde hervorgehen:

				gefunden:		
				I.	II.	III.
C_{10}	= 129	=	50,21	49,73	50,18	—
H_{13}	= 13	=	5,46	5,71	5,64	—
N_3	= 42	=	17,57	—	—	18,13
O_4	= 64	=	26,76	—	—	—
	239		100,00			

Welche Stellung die Nitrogruppe dem Hydroxyl und Amid gegenüber einnimmt, habe ich noch nicht ermittelt.

Mittelst Zinn und Salzsäure lässt sich obiger Körper leicht amidiren. Die vom Zinn befreite Flüssigkeit enthält alsdann das salzsaure Salz einer gegen den atmosphärischen Sauerstoff höchst empfindlichen Base. Die

wässrige Lösung desselben färbt sich anfangs prachtvoll himmelblau, dann blauviolett und springt selbst beim Eindampfen in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre in eine dunkelgrüne über. Beim Erkalten der eingedampften Flüssigkeit krystallisirt das salzsaure Salz in prächtigen, langen, farblosen, spiessigen Nadeln aus, die sich an der Luft grünlich färben. Die nähere Untersuchung dieser Verbindung lag zunächst ausserhalb des Zieles, das ich mir in dieser Abhandlung gesteckt hatte.

Monoäthylirtes Orthoamidophenol.

Es gelingt leicht, das monoäthylirte Orthoamidophenetol mittelst höchst concentrirter Chlor- (auch Brom- oder Jod-) wasserstoffsäure in das monoäthylirte Orthoamidophenol überzuführen, indem die Reaction sich glatt der folgenden Gleichung entsprechend abspielt:

$$C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\\ N\begin{matrix}H\\ C_2H_5\end{matrix}\end{cases} + HCl = C_6H_4\begin{cases}OH\\ N\begin{matrix}H\\ C_2H_5\end{matrix}\end{cases} + C_2H_5Cl,$$

sobald man salzsaures monoäthylirtes Orthoamidophenetol mit rauchender Salzsäure 4—5 Stunde in einem zugeschmolzenen Rohre auf 130° erhitzt. Man hat nicht nöthig, zu dieser Operation vorher das reine salzsaure Salz des Phenetols selbst darzustellen; man kann vielmehr das Einschmelzrohr bis circa $^1/_{10}$ seines Volumens mit der freien Base anfüllen und hierauf bis zur Hälfte des Rohres rauchende Salzsäure nachgiessen. Nach dem Erkalten des Rohres schwimmt das abgespaltene Chloräthyl als leicht bewegliche, farblosse Flüssigkeit auf einer grünlich gefärbten Lösung von salzsaurem monoäthylirten Orthoamidophenol. Erhitzt man das capillare Ende des Rohres in einer Gasflamme, so bläht sich dieses zu einer feinen Oeffnung auf, und das Chloräthyl entweicht nach und nach so continuirlich, dass es — angezündet — $^1/_2$ bis 1 Stunde mit grün gesäumter Flamme fortbrennt. Nach dem Verdunsten des Chloräthyls wird der Röhreninhalt in eine Schale gegossen und erstarrt nach einigem Stehen zu einem

blendend weissen Krystallkuchen von salzsaurem monoäthylirten Orthoamidophenol. Man kann das Erstarren sofort bewirken, wenn man in die Flüssigkeit eine Kleinigkeit schon krystallirten Salzes hineinwirft. Zur Reinigung des Krystallkuchens habe ich denselben mit der Luftpumpe abgesogen und mit etwas rauchender Salzsäure gewaschen, hierauf im Exsiccator im luftleeren Raume über Kalk getrocknet. Das salzsaure Salz des monoäthylirten Orthoamidophenols ist zum Aufbewahren besser geeignet, als die Base selbst, da es sich — einmal getrocknet — an der Luft weniger rasch oxydirt, als diese.

Zur Darstellung der reinen Base zerlegt man die Lösung des salzsauren Salzes derselben mittelst Natriumcarbonat oder Natriumhydrat. Die Base wird hierbei in weissen Flocken ausgefällt, die sich aber schon während der Operation braun färben. Man kann zur Gewinnung der freien Base auch die vom erstarrten Röhreninhalt abfiltrirten Mutterlaugen, welche noch viel Salz aufgelöst enthalten, mit Vortheil benutzen. Versuche, die ausgeschiedene Base abzufiltriren lieferten keine günstigen Resultate, da sich dieselbe in höchst fein vertheiltem Zustande befindet und deshalb stark zersetzt wird. Das Beste bleibt, dieselbe mit viel Aether, in welchem sie ziemlich schwer löslich ist, auszuziehen, den ätherischen Extract über Chlorcalcium zu trocknen und dann den Aether abzudestilliren. Während dieser Operation krystallisirt die Base in kleinen, rhombischen Tafeln, deren mit dem stumpfen Winkel versehene, gegenüberliegende Ecken abgestumpft sind, aus. Die Krystalle reinigt man durch nochmaliges Umkrystallisiren aus heissem Benzol, in welchem sie ein wenig leichter löslich sind, als in Aether; aber immer bekommt man sie etwas bräunlich gefärbt. In Schwefelkohlenstoff sind dieselben noch schwerer löslich als in Aether; gleich leicht wie in letzterem lösen sie sich in Chloroform, sehr leicht dagegen in Alkohol; deshalb lässt sich die Base aus alkoholischer Lösung nicht gut krystallisiren. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 167,5°. Das monoäthylirte Orthoamidophenol ist nur unter starker Zersetzung destillirbar; aus diesem Grunde

lässt sich auch der Siedepunkt desselben nicht feststellen. Zwischen 230° und 240° geht ein grünlich gefärbtes Oel über, das in der Vorlage zu moosartigen, grünlich-weissen Krystallgebilden erstarrt. Das so dargestellte Product besass stets einen brenzlichen Geruch, während das aus Aether oder Benzol umkrystallisirte eigenthümlich aromatisch riecht.

Die Verbrennung der aus Aether umkrystallisirten Base gab folgende Werth:

I. 0,2865 Grm. Substanz gaben 0,7389 Grm. CO_2 oder 70,34 % C und 0,2138 Grm. H_2O = 8,29 % H.

II. 0,4575 Grm. Substanz gaben 39,2 Ccm. Stickstoff von 9,2° und dem Barometerstande 751 Mm. bei 7,3°; entsprechend 38,19 Ccm. Stickstoff von 0° und 760 Mm. = 10,47 % N.

Von dem durch Destilliren erhaltenen Producte gaben

III. 0,1927 Grm. Substanz 17,4 Ccm. Stickstoff bei 16° und 754,7 Mm. Bar. = 16,08 Ccm. Stickstoff bei 0° und 760 Mm. Bar. = 10,46 % N.

Die Formel $C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} OH \\ N \begin{matrix} H \\ C_9H_5 \end{matrix} \end{matrix} \right. = C_6H_{11}NO$

	verlangt:			gefunden: I.	II.	III.
C_8	= 96	=	70,073	70,34	—	—
H_{11}	= 11	=	8,029	8,29	—	—
N	= 14	=	10,219	—	10,47	—
O	= 16	=	11,679	—	—	—
	137		100,000			

Der Dampf des monoäthylirten Orthoamidophenols brennt mit leuchtender Flamme. Brom wirkt unter Bildung harziger, schwarzbrauner Producte heftig auf dasselbe ein. Chlorkalklösung und Bromwasser bewirken vorübergehend violette Färbung, die aber sehr schnell einer intensiven Bräunung Platz macht. Chromsaures Kali und Schwefelsäure rufen ebenfalls sofort Bräunung und Verharzung hervor. In Chloroform suspendirt, verhält es sich wegen seiner schweren Löslichkeit Chlorkalk gegenüber ziemlich widerstandsfähig.

Das monoäthylirte Orthoamidophenol ist eine entschieden schwächere Base, als das monoäthylirte Ortho-

amidophenetol. Es zeigt sich dies besonders in der leichteren Zersetzlichkeit seiner gut krystallisirenden und wohlcharakterisirten Salze. Letztere zeigen schon beim Eindampfen auf dem Wasserbade Neigung, Säure abzugeben und zu verharzen. Man stellt dieselben am besten durch Versetzen einer alkoholischen Lösung der Base mit der betreffenden concentrirten Säure und Verdunstenlassen des Alkohols im luftleeren Raume dar. Die Salze sind in Wasser und Alkohol — wie die des Phenetols — leicht löslich, schwer löslich aber im Ueberschuss der betreffenden concentrirten Säure.

Salzsaures monoäthylirtes Orthoamidophenol.

Die Darstellung dieses Salzes wurde schon oben beschrieben. Es krystallisirt in farblosen Nadeln oder schief rhombischen Säulen. Beim Stehen an der Luft färbt es sich — besonders in feuchtem Zustande — rasch braun. Vorsichtig erhitzt, lässt es sich nach vorhergehender Schmelzung in schönen, weissen Nadeln sublimiren; stark erhitzt, geht eine tiefer eingreifende Zersetzung vor sich.

Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_6H_4\begin{cases} OH \\ N\begin{matrix} H \\ C_2H_5 \end{matrix} \end{cases} HCl$;

diese verlangt Cl = 20,46 %; es gaben 0,3944 Grm. Substanz 0,3226 Grm. Chlorsilber, entsprechend 20,24 % Cl.

Salzsaures monoäthylirtes Orthoamidophenol-Platinchlorid.

Versetzt man eine concentrirte wässrige Lösung von salzsaurem monoäthylirten Orthoamidophenol mit concentrirter Platinchloridlösung und fügt hierauf rauchende Salzsäure zu, so krystallisirt nach einiger Zeit das salzsaure monoäthylirte Orthoamidophenol-Platinchlorid in langen, spitzen, schwach gelblich gefärbten, rosettenartig vereinigten Nadeln aus. Dasselbe ist in Wasser und Alkohol leicht löslich; beim Kochen seiner Lösungen zersetzt es sich unter Ausscheidung von Platin. An der Luft färbt es sich nach und nach brau. Zur Reindarstellung habe ich die ausge-

schiedenen Krystalle abgesogen und mit einem Gemisch von Aether und Alkohol ausgewaschen, hierauf im luftleeren Raume getrocknet.

0,4857 Grm. der so dargestellten Substanz gaben 0,1414 Grm. metallisches Platin, entsprechend 29,11 % Pt. Die Formel

$$\left(C_6H_4\begin{cases}OH\\ N\begin{matrix}H\\ C_2H_5\end{matrix}\end{cases}HCl\right)_2 PtCl_4$$

fordert 28,79 % Platin.

Bromwasserstoffsaures monoäthylirtes Orthoamidophenol.

Man stellt dieses Salz am vortheilhaftesten direct aus bromwasserstoffsauren monoäthylirten Orthoamidophenetol durch Abspalten des Aethyls mit rauchender Bromwasserstoffsäure dar. Man kann es indessen auch erhalten, wenn man monoäthylirtes Orthoamidophenol in mässig concentrirter Bromwasserstoffsäure löst, hierauf einen Ueberschuss von rauchender Säure hinzubringt und dann die Masse in den Exsiccator stellt. Das bromwasserstoffsaure monoäthylirte Orthoamidophenol bildet kleine, farblose Prismen, welche sich an der Luft ebenfalls bald braun färben. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, bei langsamem Erhitzen lässt es sich in weissen Nadeln sublimiren.

0,3866 Grm. dieser Substanz gaben bei der Analyse 0,3304 Grm. Bromsilber oder 36,37 % Bromgehalt, die Formel

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\ N\begin{matrix}H\\ C_2H_5\end{matrix}\end{cases}HBr$$

verlangt 36,69 % Brom.

Das jodwasserstoffsaure monoäthylirte Orthoamidophenol krystallisirt in gelblichen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen, zugespitzten Nadeln; es ist sehr unbeständig und färbt sich schon nach kurzer Zeit dunkelbraun. — Das oxalsaure Salz des monoäthylirten Orthoamidophenols krystallisirt ähnlich dem des Phenetols in dicken, farblosen Prismen.

Bemerkenswerth ist das Verhalten des monoäthylirten Orthoamidophenols gegen salpetrige Säure.

In eine mit Eis abgekühlte Lösung von chlorwasserstoffsaurem monoäthylirten Orthoamidophenol in absolutem Alkohol wurde ein langsamer Strom von salpetriger Säure eingeleitet. Von Zeit zu Zeit nahm ich mittelst einer Pipette kleine Proben heraus, um ihr Verhalten beim Verdünnen mit Wasser zu beobachten. Sobald dabei genügende Mengen einer unlöslichen, krystallisirten Substanz ausgeschieden wurden, unterbrach ich den Process und versetzte nun die alkoholische Lösung mit einem Ueberschuss von Wasser. Es schied sich alsdann eine in grau gefärbten Blättchen krystallisirte Substanz aus, welche sich an der Luft leicht dunkler färbte. Die schnell abgesogenen Krystalle wurden mit Wasser gewaschen und hierauf im Exsiccator getrocknet. Die Analyse der so erhaltenen Substanz gab folgende Werthe:

I. 0,2123 Grm. Substanz gaben 0,4497 Grm. CO_2, entsprechend 57,77 % C und 0,1232 Grm. H_2O = 6,45 % H.

II. 0,2279 Grm. Substanz gaben 33,8 Ccm. N von 18,4° und dem Barometerstande 738 Mm. bei 14°; entsprechend 30,09 Ccm. Stickstoff von 0° und 760 Mm. oder 16,57 % N.

Diesen Werthen gemäss steht in der fraglichen Verbindung C:H:N:O im Verhältniss 4,81:6,45:1,18:1,20, was der Formel $C_8H_{10}N_2O_2$ am nächsten kommt. Es würde dies der empirische Ausdruck für monoäthylirtes Orthoamidonitrosophenol $= C_6H_4 \begin{matrix} OH \\ NO \\ NC_2H_5 \end{matrix}$ sein, welches

	verlangt:			Gefunden; I.	II.
C_8	= 96	=	57,83	57,77	—
H_{10}	= 10	=	6,02	6,45	—
N_2	= 28	=	16,87	—	16,57
O_2	= 32	=	19,28	—	—
	166		100,00		

Der Schmelzpunkt der gegen Alkalien und Säuren vollständig indifferenten Krystalle liegt bei 121,5°. In Alkohol, Aether und Benzol sind sie sehr leicht löslich. — Ich habe diese Verbindung noch mit Zinn und Salzsäure behandelt. Die Reduction derselben gelingt sehr

leicht und man erhält nach dem Zerlegen der vom Zinn befreiten Lösung mittelst Natriumcarbonat eine Base, von welcher ich nur so viel festgestellt habe, dass sie — wegen der grossen Aehnlichkeit ihres ganzen Verhaltens und der Krystallformen — höchst wahrscheinlich nichts Anderes, als rückgebildetes monoäthylirtes Orthoamidophenol sei. Da mir hier eine Stickstoffbestimmung am entscheidendsten erschien, so verwandte ich das wenige noch in meinen Händen befindliche Material zu einer solchen. Es ergab sich, dass 0,4176 Grm. Substanz nur 36,9 Ccm. Stickstoff lieferten bei 18° und 754 Mm. Bar., entsprechend 33,62 Ccm. N von 0° und 760 Mm. oder 10,10% Stickstoff. Dieser Werth stimmt in der That mit dem für das monoäthylirte Orthoamidophenol berechneten Gehalte von 10,22% N gut überein, während die Hydrazinverbindung, welche sich eigentlich gebildet haben sollte, 18,42% Stickstoff verlangen würde.

Einwirkung des Brom- und Jodäthyls auf monoäthylirtes Orthoamidophenetol.

Schon bei den Anilinderivaten ist die Einwirkung von Bromäthyl auf Aethylanilin nach Hofmann weniger energisch, als auf das Anilin selbst, d. h. ein zweites Wasserstoffatom im Amid des Anilins lässt sich schwerer durch Aethyl ersetzen. Beim monoäthylirten Orthoamidophenetol ist eine vollkommene Ersetzung des zweiten Wasserstoffes im Amid durch blosses Stehenlassen oder Erwärmen nicht mehr möglich; ich erhielt in diesem Falle stets noch Salz des monoäthylirten Phenetols beigemischt. Ich musste hier höheren Druck zu Hilfe nehmen. Bei Anwendung desselben ist es jedoch gar nicht nöthig, erst monoäthylirtes Orthoamidophenetol darzustellen, sondern man kann direct vom Orthoamidophenetol ausgehen, wenn man nur dafür sorgt, dass sich das sich zuerst bildende Salz des monoäthylirten Orthoamidophenetols durch Auskrystallisiren nicht der Reaction entziehen kann. Ich fügte deshalb absoluten Alkohol in hinreichendem Ueberschuss zu, um dasselbe stets in Lösung zu erhalten. Es gehen dann folgende Processe vor sich:

primär: $C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\NH_2\end{matrix} + JC_2H_5 = C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\N\,H\\C_2H_5\end{matrix}HJ$

secundär: $C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\N\,H\\C_2H_5\end{matrix}HJ + JC_2H_5 = C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\N\,C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}HJ + HJ$

Jodwasserstoffs. diäthyl. Orthoamidophenetol.

Ich wandte hier stets Jodäthyl an, weil mit demselben die Aethylirung leichter vor sich geht, als mit Bromäthyl; letzteres erfüllt jedoch den Zweck ebenfalls vollkommen. Ich stellte mir eine Mischung von einem Theil Orthoamidophenetol mit der $1^1/_2$fachen theoretischen Menge Jodäthyl dar, mit welcher ich die Einschmelzrohre bis zu $^1/_4$ ihres Volumens anfüllte, um hierauf bis etwas über die Hälfte der Rohrlänge absoluten Alkohol zuzugiessen. Das Erhitzen der Rohre auf 120—130° setzte ich einen halben Tag lang fort. Der homogene Inhalt der Röhre hat sich nach der Reaction in zwei Schichten getheilt, von denen die braungefärbte, dickflüssige eine alkoholische Lösung von jodwasserstoffsaurem, diäthylirtem Orthoamidophenetol, die andere, helle, leicht bewegliche ein mit der ersteren nicht mischbares Gemenge von unzersetztem Jodäthyl, Alkohol und Aethyläther war. Beim Oeffnen der Röhre entströmte dieser Aethylen, das beim Anzünden mit leuchtender Flamme verbrannte. Die Entstehung des Aethers beruht auf der Einwirkung der sich bei der Reaction bildenden Jodwasserstoffsäure auf den Alkohol und die des Aethylens auf einer partiellen Zersetzung des Jodäthyls. Dieser secundären Wirkung des Jodwasserstoffs ist es zu danken, dass derselbe nicht abspaltend auf das Aethyl des Aethyloxyls einwirkt.

Nachdem der Inhalt der Röhren in ein Kölbchen gegossen und die Röhren mit wenig warmem Wasser nachgespült worden waren, wurde zunächst der Aether, das überschüssige Jodäthyl und der Alkohol im Wasserbade abdestillirt. Im Kölbchen bleibt eine dicke, gummiartige, bräunlich gefärbte Masse zurück, die auch nach langem

Stehen keine Neigung zur Krystallisation zeigt. Sie besteht aus einer concentrirten Lösung von jodwasserstoffsaurem diäthylirten Orthoamidophenetol in wenig Wasser und noch zurückgehaltenem Alkohol. Eine Ueberhitzung des Rückstandes ist zu vermeiden, da das jodwasserstoffsaure diäthylirte Orthoamidophenetol dabei Jodäthyl unter Rückbildung von monoäthylirtem Orthoamidophenetol abspaltet. (Siehe weiter unten.)

Diäthylirtes Orthoamidophenetol.

Versetzt man eine wässrige Lösung des so erhaltenen jodwasserstoffsauren diäthylirten Orthoamidophenetols mit Natriumhydrat oder Natriumcarbonat, so wird unter Bildung von Jodnatrium die freie Base als bräunlich gefärbtes Oel abgeschieden, das sich theils auf der Oberfläche ansammelt, theils in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. Man zieht die Base mittelst Aether aus, trocknet die ätherische Lösung über Chlorcalcium und unterwirft sie dann der fractionirten Destillation. Das so in vollkommen reinem Zustande erhaltene diäthylirte Orthoamidophenetol ist eine vollständig klare, farblose, angenehm aromatisch riechende und brennend gewürzhaft schmeckende, ölige Flüssigkeit, welche constant bei 227° bis 228° und 754,3 Mm. Bar. siedet. An der Luft färbt sie sich nur sehr allmählich gelblich. Sie besitzt ein hohes Lichtbrechungsvermögen, ist in Wasser so gut wie unlöslich und mit demselben nicht mischbar, nimmt aber ihrerseits kleine Mengen Wasser auf und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. In Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löst sie sich in allen Verhältnissen. Die Base macht aus Ammonsalzen kein Ammoniak frei. Mit Chlorkalklösung behandelt, färbt sie sich schön rothviolett; auf Zusatz von mehr Chlorkalk springt die Farbe in eine weinrothe über. Bromwasser wirkt analog, chromsaures Kali und Schwefelsäure rufen eine rothbraune Färbung hervor. Brom wirkt sehr heftig auf dasselbe ein; die im Anfange auftretende blauviolette Farbe verschwindet jedoch sehr schnell, indem Verharzung eintritt.

Chloracetyl wirkt nicht direct auf die Base ein; ein Gemisch beider Substanzen bleibt dünnflüssig, während, wie schon erwähnt, das monoäthylirte Orthoamidophenetol auf Chloracetyl höchst energisch reagirt. Ich konnte bisher noch nicht näher auf diese Erscheinungen eingehen; sehr wahrscheinlich werden dieselben ein Mittel zur Trennung der mono- von der diäthylirten Base an die Hand geben, welche wegen der zu nahe an einander liegenden Siedepunkte durch fractionirte Destillation nicht gut möglich ist.

Auffällig ist, dass der Siedepunkt des diäthylirten Orthoamidophenetols ca. $7^1/_2{}^0$ niedriger liegt, als der der monoäthylirten Base. Beim Anilin findet gerade das umgekehrte Verhältniss statt, da das Diäthylanilin $9^1/_2{}^0$ höher siedet, als das Aethylanilin.

Der Dampf der Base brennt mit russender, leuchtender Flamme.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0,3108 Grm. Substanz gaben 0,8432 Grm. CO_2 = 73,99 % C und 0,2739 Grm. H_2O = 9,79 % H.

II. 0,4234 Grm. Substanz gaben 27,2 Ccm. Stickstoff von 8,3°, beim Barometerstande 751,3 Mm.; entsprechend 25,81 Ccm. N von 0° und 760 Mm. = 7,69 % N.

III. 0,5001 Grm. Substanz gaben 1,3627 Grm. CO_2 oder 74,32 % C und 0,4492 Grm. H_2O = 9,98 % H.

Die Formel $C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\\ N\,C_2H_5\\ C_2H_5\end{cases} = C_{12}H_{19}NO$

	verlangt:			Gefunden:		
				I.	II.	III.
C_{12}	= 144	=	74,611	73,99	—	74,32
H_{19}	= 19	=	9,845	9,79	—	9,98
N	= 14	=	7,254	—	7,67	—
O	= 16	=	8,290	—	—	—
	193		100,000			

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Diäthylorthoamidophenetol mit schön violetter Farbe. Bei Zusatz von Wasser verschwindet dieselbe sofort und ein schmutziges Gelb stellt sich statt ihrer ein.

Sehr charakteristisch ist für das diäthylirte Ortho-

amidophenetol die physikalische Beschaffenheit seiner Salze. Diese bilden sämmtlich dicke, leimartige, durchsichtige Massen. Zur Analyse eignen sie sich schon deshalb nicht gut, weil sie im Exsiccator constant an Gewicht abnehmen, da die syrupartige Consistenz derselben das Entfernen des Wassers sehr erschwert. Lässt man das jod-, brom- oder chlorwasserstoffsaure Salz in ganz dünner Schicht auf einem Uhrglase monatelang stehen, so zeigen sich an den Rändern schwache Anfänge einer strahlenförmigen Krystallisation. In Wasser und Alkohol sind sie sämmtlich sehr leicht löslich; schwer löslich in einem Gemisch von Alkohol und Aether. Versuche, aus einem solchen Gemisch vielleicht Krystalle zu erhalten, misslangen ebenfalls.

Enthält das diäthylirte Orthoamidophenetol kleine Mengen der monoäthylirten Base beigemischt, so zeigt sich dies bei der Darstellung eines Salzes. Anfangs erhält man dann zwar auch gelatinöse Massen, dieselben erstarren jedoch bald durch und durch zu zahlreichen Gruppen feiner, rosettenartig vereinigter Nadeln. Im Innern zeigen jedoch auch diese noch eine klebrige, harzartige Beschaffenheit.

Die wässrigen Lösungen der Salze des Diäthylorthoamidophenetols reagiren ebenfalls noch schwach sauer.

Beim trockenen Erhitzen des jod- resp. bromwasserstoffsauren diäthylirten Orthoamidophenetols zersetzen sich diese Salze sehr leicht in Brom- resp. Jodäthyl und monoäthylirtes Orthoamidophenetol. Dies wurde constatirt, als ich den Versuch machte, die letzten Mengen Wasser aus dem jodwasserstoffsauren Salz, die sich selbst im luftleeren Raume so schwer entfernen liessen, durch Erhitzen abzudestilliren. Im Destillate wurde ein grosses Quantum Jodäthyl nachgewiesen; der Rückstand löste sich nur noch theilweise in Wasser, und ungelöst blieb ein Oel, dass alle Eigenschaften des monäthylirten Orthoamidophenetols besass.

Die Salze des Diäthylorthoamidophenetols verhalten sich demnach in dieser Beziehung analog denen des Diäthylanilins.

Das bromwasserstoffsaure Salz unterwarf ich nach

monatelangem Trocknen im luftleeren Raume über Schwefelsäure und Kalk einer Analyse. Es bildete auch dann noch eine zähe, gelatinöse Masse.

I. 0,4085 Grm. derselben gaben 0,2813 Grm. Bromsilber; entsprechend 29,30 % Brom.

II. 0,2937 Grm. Substanz gaben 0,5620 Grm. CO_2 = 52,19 % C und 0,2014 Grm. H_2O, entsprechend 7,62 % H.

Die Formel $C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\\NC_2H_5C_2H_5\end{cases}HBr = C_{12}H_{20}NOBr$

	verlangt:			Gefunden: I.	II.
C_{12}	= 144	=	52,56	—	52,19
H_{20}	= 20	=	7,29	—	7,62
N	= 14	=	5,11	—	—
O	= 16	=	5,85	—	—
Br	= 80	=	29,19	29,30	—
	274		100,00		

Die Salze des Diäthylorthoamidophenetols sind einander so ähnlich, dass sich nicht viel weiter über dieselben sagen lässt. Auch habe ich wegen des schwierigen Trocknens bis jetzt weiter keines derselben analysirt.

Diäthylirtes Orthoamidophenol.

Die Darstellung des diäthylirten Orthoamidophenols aus dem diäthylirten Phenetol ist der des Monoäthylorthoamidophenols aus dem monoäthylirten Phenetol analog. Ich machte indessen hier die Bemerkung, dass bei zu starkem und zu langem Erhitzen der Einschmelzrohre die Reaction leicht weiter ging und auch im Amidkerne das Aethyl theilweise abgespalten wurde. Man erkennt dies daran, dass beim Zersetzen des Röhreninhalts mittelst Natronhydrat ausser einem in Aether leicht löslichen Oel braune, in Aether, schwerer lösliche Flocken ausgeschieden werden, die ich früher für Zersetzungsproducte ansah, bis ich fand, dass dieselben monoäthylirtes Orthoamidophenol enthielten. Das Gemisch von mono- und diäthylirtem Orthoamidophenol, welches man so erhält, ist schwer zu trennen, da beim Destilliren das erstere mit den Dämpfen des letzteren

übergeht. Bei Gegenwart grösserer Mengen der monoäthylirten Base krystallisirt diese dann im Laufe der Zeit aus dem Destillate aus.

Das analog dem monoäthylirten Orthoamidophenol dargestellte diäthylirte Orthoamidophenol ist eine vollständig klare, farblose, eigenthümlich gewürzhaft riechende, constant bei 219°—220° siedende Flüssigkeit von basischem Charakter. Beim Stehen an der Luft oder auch nur am Licht färbt sich dieselbe sehr bald smaragdgrün. Man muss dieselbe daher in gut verschlossenen und in schwarzes Papier gehüllten Flaschen aufbewahren. Die Base, welche sich schon bis zur Undurchsichtigkeit gefärbt hat, zeigt die eigenthümliche Erscheinung, sich beim Erhitzen bis nahe an ihren Siedepunkt plötzlich wieder in eine vollständig klare und nur schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit zu verwandeln. Beim Erkalten kehrt die dunkle Färbung wieder zurück.

Das Diäthylorthoamidophenol ist mit Wasser nicht mischbar und in demselben nur ganz wenig löslich (eine wässrige Lösung färbt sich mit Chlorkalksolution nur schwach röthlich). Es nimmt dagegen seinerseits kleine Mengen Wasser auf. Unterwirft man ein solches feuchtes Product der Destillation, so erleidet man durch eintretende Zersetzungen ganz beträchtliche Verluste an Material, indem sich humusartige Körper im Destillationskölbchen ausscheiden.

Das Diäthylorthoamidophenol besitzt einen pfefferartig gewürzhaften Geschmack. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig und im Gegensatz zur monoäthylirten Base in Aether, Benzol und Chloroform leicht löslich, ebenso in Alkohol.

Mit Eisenchlorid giebt das diäthylirte Orthoamidophenol das gegen oxydirende Mittel sehr empfindlich ist, sofort eine tief braunrothe Färbung; analog wirkt chromsaures Kali und Schwefelsäure. Chlorkalklösung ruft anfangs eine weinrothe Färbung hervor; bei längerem Einwirken scheiden sich dunkle, harzartige Körper ab. Bromwasser veranlasst im Anfange einen gelben Niederschlag, der sich aber alsbald in ein schwarzbraunes Harz verwandelt, das sich aus der nunmehr rothvioletten Flüssigkeit ausscheidet.

Auch die violette Färbung verschwindet nach einiger Zeit. Brom wirkt höchst heftig unter Bildung eines eigenthümlich riechenden Oeles auf die Base ein.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich dieselbe mit schön violetter Farbe auf. Letztere verschwindet bei Zusatz von Wasser sofort.

Die durch mehrmalige fractionirte Destillation vollkommen rein erhaltene Base gab beim Verbrennen folgende Resultate:

I. 0,2488 Grm. Substanz gaben 0,6643 Grm. CO_2 = 72,82 % C und 0,2068 Grm. H_2O oder 9,12 % H.

II. 0,4877 Grm. Substanz gaben 37,4 Ccm. Stickstoff von 12° und dem Barometerstande 750,1 Mm. bei 9°, entsprechend 34,80 Ccm. N von 0° und 760 Mm. = 8,95 % N.

Die Formel $C_6H_4\begin{cases}OH\\N\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\end{cases} = C_{10}H_{15}NO$ der Base, welche mit dem monoäthylirten Orthoamidophenetol isomer ist,

	verlangt:			Gefunden: I.	II.
C_{10}	= 120	=	72,727	72,82	—
H_{15}	= 15	=	9,091	9,12	—
N	= 14	=	8,485	—	8,95
O	= 16	=	9,697	—	—
	165		100,000		

Das Diäthylorthoamidophenol treibt aus Ammonsalzen kein Ammoniak aus. Seine Salze krystallisiren sehr schön, sind aber, wie die der monoäthylirten Base, sehr zersetzlich. Schon bei zu starkem Eindampfen ihrer wässrigen Lösungen, welche schwach sauer reagiren, zeigen sie Neigung, Säure abzugeben und sich zu oxydiren. Sie sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und aus ersterem am besten krystallisirt zu erhalten.

Bromwasserstoffsaures Diäthylorthoamidophenol erhält man entweder direct durch Abspalten des Aethyls aus dem diäthylirten Orthoamidophenetol mittelst rauchender Bromwasserstoffsäure, oder durch Auflösen der freien

Base in mässig concentrirter Bromwasserstoffsäure und Abdampfen der Lösung auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation, worauf man noch eine kleine Menge rauchender Bromwasserstoffsäure zusetzt und die Lösung in den Exsiccator bringt. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgesogen, mit sehr wenig rauchender Bromwasserstoffsäure gewaschen und dann über Aetzkalk im Exsiccator getrocknet. Sie bestehen aus rhombischen Tafeln, an denen zwei gegenüberliegende, mit dem spitzeren Winkel versehene Ecken oft abgestumpft sind. Es färbt sich, wie das mit ihm isomere bromwasserstoffsaure Monoäthylorthoamidophenetol, an der Luft rosa. In Wasser ist es äusserst leicht löslich.

Von der bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz gaben 0,2583 Grm. 0,1998 Grm. Bromsilber = 32,91 % Brom.

Die Formel $C_6H_4\begin{cases}OH\\N\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\end{cases}.HBr = C_{10}H_{16}NOBr$ verlangt 32,52 pCt. Br.

Salzsaures Diäthylorthoamidophenol.

Die Darstellung desselben ist der des bromwasserstoffsauren Salzes analog. Es krystallisirt oft in eigenthümlichen Zwillingskrystallen, farblosen, schwalbenschwanzähnlich verwachsenen, schiefrhombischen Säulen; jedoch kommen auch einzelne Säulen häufig vor. Es ist in Wasser und Alkohol ebenfalls sehr leicht löslich und färbt sich an der Luft bräunlich.

0,3137 Grm. Substanz gaben 0,2217 Grm. Chlorsilber, entsprechend 17,48 % Cl.

Die Formel $C_6H_4\begin{cases}OH\\N\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\end{cases}HCl = C_{10}H_{16}NOCl$ verlangt Cl = 17,62 %.

Salzsaures Diäthylorthoamidophenol-Platinchlorid.

Man erhält dieses Salz beim Versetzen einer concentrirten Lösung von salzsaurem Diäthylorthoamidophenol

in Salzsäure mit einer genügenden Menge concentrirter Platinchloridlösung und Verdunsten zur Krystallisation auf dem Wasserbade oder besser im Exsiccator. Es krystallisirt in schönen, vierseitigen, in Wasser und Alkohol leicht, in einem Gemisch von Aether und Alkohol schwer löslichen, schwach gelblich gefärbten, schief rhombischen Säulen. Beim Kochen in wässriger Lösung zerlegt es sich unter Braunfärbung und Ausscheidung von Platin, an der Luft dagegen ist es ziemlich beständig.

0,3511 Grm. Substanz gaben 0,0939 Grm. Pt = 26,74 % Pt.

Dieser Werth entspricht der Formel

$$\left(C_6H_4\begin{cases}OH\\N[C_2H_5]_2HCl\end{cases}\right)_2 PtCl_4 = C_{20}H_{32}N_2O_2PtCl_6;$$

denn diese verlangt: Pt = 26,59 %.

Das jodwasserstoffsaure Diäthylorthoamidophenol krystallisirt ebenfalls sehr gut in gelblichen Tafeln oder Prismen, die wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit interessant sind. Sie färben sich sogar, unter Ausscheidung von Jod, im luftleeren Raume intensiv braun.

Das oxalsaure Salz der Base, erhalten durch Vermischen einer alkoholischen Lösung von Diäthylorthoamidophenol mit der entsprechenden Menge Oxalsäure, krystallisirt beim Verdunsten des Alkohols im Exsiccator in kleinen, farblosen Prismen aus, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind.

Die Darstellung von salpetersaurem diäthylirten Orthoamidophenol gelang mir wegen der leichten Oxydirbarkeit der Base einerseits und der grossen Löslichkeit der Salze derselben in Wasser und Alkohol andererseits bis jetzt noch nicht.

Einwirkung des Jodäthyls auf das diäthylirte Orthoamido-Phenetol und -Phenol.

Ich habe auch die weitere Einwirkung des Jodäthyls auf das diäthylirte Amidophenetol und -Phenol studirt, um zu constatiren, ob die Reactionen den analogen Verlauf nehmen, wie beim Diäthylanilin. Wäre dies der Fall, so

müsste sich auf diese Weise ein triäthylirtes Orthophenetolammoniumjodid von der Zusammensetzung

$$C_6H_4\begin{cases}OC_2H_5\\ N(C_2H_5)_3\\ \quad J\end{cases}$$

und ein triäthylirtes Orthophenolammoniumjodid:

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\ N(C_2H_5)_3\\ \quad J\end{cases}$$

darstellen lassen; Verbindungen, die, wenn sie sich analog dem Anilinderivat verhielten, durch Kali- oder Natronlauge nicht mehr zerlegt würden.

Es gelang mir bisher nicht, diese Körper darzustellen. Enthielten die zur Reaction verwandten Substanzen Alkohol und Wasser, so bildete sich durch Umsetzung derselben mit dem Jodäthyl stets Jodwasserstoff und in Folge dessen das jodwasserstoffsaure Salz der betreffenden diäthylirten Base. Jedoch auch bei Anwendung vollkommen trockener und alkoholfreier Reagentien nahm der Process nicht den beim Diäthylanilin beobachteten Verlauf.

Zunächst schmolz ich Diäthylorthoamidophenetol mit einem bedeutenden Ueberschuss von Jodäthyl ein und erhitzte längere Zeit auf 100°. Es hatten sich in der Röhre zwei Schichten gebildet, von denen die eine, circa 10 mal so grosse als die andere, aus einem Gemisch von Jodäthyl und fast allem unzersetzten Diäthylorthoamidophenetol, welch' letzteres durch den Siedepunkt als solches erkannt wurde, und die andere aus einer dicken, leimartigen, in Wasser löslichen und durch Kalihydrat vollständig zersetzbaren Flüssigkeit bestand, welche nach monatelangem Trocknen im Exsiccator endlich constantes Gewicht zeigte und im Schiffchen mit Bleichromat verbrannt werden konnte.

0,6151 Grm. Substanz gaben 1,0288 Grm. CO_2 = 45,62 % Kohlenstoff und 0,3671 Grm. H_2O = 6,63 % Wasserstoff. Erforderlich wäre für das Triäthylorthophenetolammoniumjodid C = 48,14 % und H = 6,88 %: Zahlen, die von den Versuchswerthen bedeutend abweichen. Viel näher stehen letztere den für das jodwasserstoffsaure Diäthylorthoamidophenetol berechneten Werthen. Letztere stellen sich auf C = 44,86 % und H = 6,23 %.

Die erhaltene syrupartige Flüssigkeit war daher zweifellos weiter nichts als diäthylirtes jodwasserstoffsaures Orthoamidophenetol. Letzteres erklärt auch die Thatsache, dass dieselbe durch Kalihydrat zerlegt und freies Diäthylorthoamidophenetol wieder ausgeschieden ward. Die Bildung des jodwasserstoffsauren Salzes lässt sich nur durch eine partielle Zersetzung des Jodäthyls in Aethylen und Jodwasserstoff erklären. In den Röhren war nur schwacher Druck vorhanden; beim Oeffnen derselben war aber längere Zeit deutlich das Aufsteigen kleiner Gasblasen in der Flüssigkeit bemerkbar. Beim Erwärmen der letzteren wurde dasselbe beschleunigt, und das entweichende Gas konnte an der Capillare des Rohres mit kleiner, leuchtender Flamme verbrannt werden.

Wurden die Röhren auf höhere Temperaturen (130° bis 140°) erhitzt, so vergrösserte sich die leimartige Schicht bedeutend, und das Entweichen von Aethylengas war deutlich bemerkbar.

Wurde Diäthylorthoamidophenol mit Jodäthyl eingeschlossen und auf 110° erhitzt, so theilte sich die vorher vollständig homogene Mischung in zwei Schichten, von denen die eine unzersetztes Jodäthyl, die andere eine dicke, bräunliche, syrupartige Flüssigkeit war. Letztere wurde im luftleeren Raume, nachdem sie in Wasser gelöst, die Lösung zur Entfernung etwa unzersetzter Base mit Aether ausgeschüttelt und dann wieder zur Syrupsconsistenz eingedampft worden war, getrocknet, welche Operation wieder über einen Monat in Anspruch nahm.

I. 0,6680 Grm. Substanz gaben 1,1103 Grm. CO_2 = 45,32 % Kohlenstoff und 0,3787 Grm. H_2O = 0,04277 Grm. = 6,29 % H.

II. 0,1869 Grm. Substanz gaben 0,1381 Grm. AgJ = 39,93 % J.

Das Triäthylorthophenolammoniumjodid würde

	verlangen:			Gefunden: I.	II.
C_{12}	= 144	=	44,860	45,32	—
H_{20}	= 20	=	6,231	6,29	—
N	= 14	=	4,361	—	—
O	= 16	=	4,984	—	—
J	= 127	=	39,564	—	39,93
	321		100,000		

Diese Werthe würden dem gewünschten Körper ziemlich gut entsprechen, weniger dagegen die Eigenschaft der erhaltenen Substanz, durch Kalihydrat vollkommen zerlegt zu werden. Es läge nun hier auch die Möglichkeit vor, dass sich das mit dem Triäthylorthophenolammoniumjodid isomere jodwasserstoffsaure Diäthylorthoamidophenetol nach der Gleichung

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\\N(C_2H_5)_2\end{matrix} + JC_2H_5 = C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\N(C_2H_5)_2HJ\end{matrix}$$

gebildet haben könnte. Letztere Annahme gewinnt an Wahrscheinlichkeit, wenn man alle dafür sprechende Factoren zusammenfasst. Für dieselbe spricht die physikalische Beschaffenheit des Körpers, dann die Zerlegbarkeit desselben mit Kalihydrat, und die Eigenschaft des durch letzteren ausgeschiedenen Oeles, mit allen Säuren Salze von leimartiger Consistenz zu bilden. Ferner wäre es auch nicht gut erklärlich, warum das Phenol leichter eine Ammoniumverbindung bilden sollte, als das dem Anilin doch viel näher stehende Phenetol. Leider hatte ich nicht Material genug, um das durch Kalihydrat abgeschiedene Oel der Destillation zu unterwerfen und zu analysiren. Eingehendere Untersuchungen müssen obige Annahme bestätigen.

Die nicht gelungene Darstellung dieser Ammoniumverbindungen, sowie die schwierigere Aethylirung des Amidophenetols und -Phenols überhaupt, ferner die leichte Zersetzlichkeit der Salze der äthylirten Amidophenole liefern einen neuen Beweiss, dass der basische Charakter des Ammoniaks durch den Eintritt des Phenyloxyls eine bedeutende Abschwächung erleidet. Selbst dnrch Einführung des elektropositiven Radicals C_2H_5 statt des Hydroxylwasserstoffs im Phenyloxyl lässt sich der saure Charakter des Phenols nur theilweise verdecken.

Merkwürdig ist die Wirkung des Hydroxyls auf die Siedepunkte der äthylirten Verbindungen, im Vergleich mit den Anilinderivaten. Das monoäthylirte Phenetol siedet circa $7^1/_2{}^0$ höher als die diäthylirte Base, dementsprechend das monoäthylirte Phenol circa 10^0 höher als das diäthylirte Phenol, so dass das diäthylirte Orthoamidophenetol fast

denselben Siedepunkt besitzt, wie das Orthoamidophenetol selbst. Dahingegen siedet das Aethylanilin circa 10° niedriger als das Diäthylanilin, und letzteres besitzt einen vom Anilin um 32° differirenden Siedepunkt.

Laboratorium des Prof. Schmitt am Polytechnikum zu Dresden, 20. Januar.

Ueber Chlorsulfonsäureäther;

von

Peter Claesson.

(Als Antwort auf Dr. Behrend's Erwiderung auf meine Versuche.)

In einer Abhandlung über die neutralen und sauren Sulfate des Methyl- und Aethylalkohols in dem am 8. Mai vergangenen Jahres erschienenen Hefte dieses Journals hatte ich auch eine revidirende Untersuchung über die Einwirkung von Methyl- und Aethylalkohol auf Chlorsulfonsäureäther vorgenommen. Die Resultate stimmten in der Hauptsache mit Müller's und v. Purgold's Angaben, aber nicht mit denen von Behrend überein. — Behrend hatte durch Einwirkung von verschiedenen Alkoholen auf den genannten Aether Producte bekommen, die er als neutrale Alkoholsulfate ansah. — In ihren Eigenschaften stimmten sie mit Orlowsky-Mazurowska's Angaben überein. In dem genannten Aufsatze hatte ich aber gezeigt, dass die Sulfate von Mazurowska wesentlich Gemenge von Aetherschwefelsäuren und Alkoholen seien. Meine Untersuchung ergab dasselbe Resultat für Behrend's Sulfate.

In einer Erwiderung hat nun Herr Dr. Behrend[1]) mir vorgeworfen, dass ich nicht seine Arbeit genau gelesen habe, dass wir nicht unter denselben Bedingungen gearbeitet, dass wir sogar nicht denselben Körper in Händen gehabt und daher verschiedene Resultate bekommen haben, und

[1]) Dies. Journ. [2] 20, 382.

schliesslich, dass ich seine persönliche Zuverlässigkeit in Frage gestellt habe. Ich erlaube mir hierauf Folgendes zu antworten:

Ich bin ganz der Meinung des Herrn Dr. Behrend, wenn er sagt: „will Jemand die Arbeiten Anderer einer corrigirenden Revision unterwerfen, so muss er vor allen Dingen die von ihm kritisirten Arbeiten genau lesen und dann unter denselben Bedingungen arbeiten, wie diejenigen sind, unter denen die von ihm revidirten Arbeiten ausgeführt wurden.“ Ich glaubte auch, dass ich so gethan hätte. Nun macht mich aber Dr. Behrend darauf aufmerksam, dass er in seiner letzt erschienenen Publication angegeben hat, dass sein Aetherschwefelsäurechlorid „so wesentlich andere Eigenschaften als die von M. Müller dargestellte Verbindung hat, dass die Vermuthung, es liege eine isomere Verbindung vor, wohl berechtigt erscheinen dürfte.“

Dr. Behrend hat seine Resultate sowohl in den Berliner Berichten, wie auch in diesem Journal veröffentlicht. Den erstgenannten Aufsatz, den ich in meiner Arbeit citirt habe, nennt Dr. Behrend in seiner Erwiderung „vorläufige Mittheilung“, wiewohl der Aufsatz selbst nicht dieses Epitheton trägt. Im Gegentheil, es hat alle Merkmale eines abgeschlossenen Ganzen. Es findet sich darin gar keine Andeutung, dass sein Aethylschwefelsäurechlorid von ihm als ein mit der früher mit diesem Namen bezeichneten Verbindung isomer aufgefasst wurde. — Er sagt, dass das durch Einwirkung von Alkohol auf Sulfurylchlorid erhaltene Product sich durch seinen heftigen Geruch als das erwartete Chlorid der Aetherschwefelsäure erwies, und citirt dabei Kuhlmann und v. Purgold. Man darf wohl hieraus schliessen, dass Dr. Behrend seine Verbindung als identisch mit der v. Purgold's angesehen hat.

Meine eigenen Untersuchungen haben nun ergeben, dass Müller's und v. Purgold's Verbindungen ganz identisch sind. Sie haben dasselbe spec. Gewicht und dieselbe Ausdehnung. v. Purgold[1]) giebt für seine aus Chloräthyl und Schwefel-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 149, 124.

säureanhydrid dargestellte Verbindung als spec. Gew. bei 0° 1,379 und bei 27° 1,3556. Für die Verbindung aus Aethylen und Chlorsulfonsäure habe ich gefunden als spec. Gew. bei 0° 1,3866 und bei 27° 1,3539. — Es findet sich hier allerdings eine kleine Differenz, die aber leicht dadurch erklärlich ist, dass v. Purgold's Verbindung durch eine Spur Aethylsulfat verunreinigt war, welches ein viel geringeres spec. Gewicht hat. Die Eigenschaften, welche Müller und v. Purgold für ihre Verbindungen gefunden haben, sind auch dieselben, wiewohl es scheint, dass Jeder die Arbeiten des Anderen nicht gekannt hat.

Ich habe weiter Behrend's Aetherschwefelsäurechlorid genau nach seiner Angabe hergestellt. — 50 Grm. reines Sulfurylchlorid, aus Chlorsulfonsäure bereitet, wurden mit der berechneten Menge absolutem Alkohol tropfenweise und unter guter Kühlung versetzt. Die Reaction ist, wie auch Dr. Behrend erwähnt, von explosiver Heftigkeit, wenn nicht gut gekühlt wird. Das Product wurde in Eiswasser gegossen. Das abgetrennte Oel wog 43 Grm. Es wurde nach Dr. Behrend's Angabe getrocknet und hatte dann bei 0° das spec. Gew. 1,3810. Um es weiter zu reinigen, wurde es im Vacuum destillirt, wobei sich zeigte, dass es von einer Spur Aethylsulfat verunreinigt war. Nach zweimaliger Destillation, wobei das erste und letzte abgetrennt wurde, war das spec. Gew. bei 0° 1,3874 und bei 27° 1,3541. Es entsteht somit ein und dieselbe Verbindung: bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Chloräthyl, von Aethylen auf Chlorsulfonsäure und von Alkohol auf Sulfurylchlorid. Sie haben denselben Siedepunkt, dasselbe spec. Gew. und dieselbe Ausdehnung. Auch die Reactionen sind dieselben. Behrend bemerkt, dass seine Verbindung im Gegensatze zu Müller's (und v. Purgold's) mit Wasser Aetherschwefelsäure giebt, während Müller behauptet, dass diese letzte Verbindung nicht entsteht. Es scheint Dr. Behrend entgangen zu sein, dass Müller die Mischung erwärmte, während Behrend in der Kälte arbeitete. Behandelt man das Chlorid in der Kälte mit Wasser, bis es aufgelöst ist, so entsteht auch Aetherschwefelsäure neben Schwefelsäure, Chloräthyl und Salzsäure.

Behrend giebt an, dass die Reaction nach der Gleichung: $SO_2Cl_2 + C_2H_5OH = C_2H_5OSO_2Cl + HCl$ vor sich geht. Dieses ist wohl in der Hauptsache wahr. Es bildet sich aber auch nicht eine unbedeutende Menge Chloräthyl, welches nach Absorption der gebildeten Salzsäure an der grün gesäumten Flamme leicht erkannt werden kann. Das Waschwasser enthielt beträchtliche Mengen Aetherschwefelsäure, und das gebildete Aetherschwefelsäurechlorid, wie schon erwähnt, eine Spur Aethylsulfat. Die Reaction geht somit nicht, wie Dr. Behrend meint, nur in einer Richtung, sondern in mehreren vor sich. Es entstehen nebenbei dieselben Producte, wie bei der Einwirkung von Alkohol auf Chlorsulfonsäureäther.

Wenn Dr. Behrend sagt: „Ich zeigte, dass durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Aethylalkohol der Körper $C_2H_5OSO_2Cl$ entsteht, studirte das Verhalten dieses Körpers und fand, dass weitere Mengen von Alkohol denselben unter Abspaltung von Salzsäure in neutralen Schwefelsäureäther zersetzten. Dieses letztere Resultat hat Herr Peter Claesson nicht erhalten," so ist dieses nicht zu verstehen. In meinem Aufsatze habe ich angegeben, dass unter geeigneten Bedingungen bis 20 Proc. Aethylsulfat entstehen. Die chemische Constitution dieser letzten Verbindung ist, wie ich glaube, so sicher festgestellt, wie dies zur Zeit für einen Körper möglich ist, und zwar sowohl analytisch wie synthetisch. Das Aethylsulfat entsteht direct 1) aus Alkohol und Schwefelsäure, 2) aus Schwefelsäureanhydrid und Aether, und 3) aus Silbersulfat und Jodäthyl. Von Wasser wird es in Alkohol und Aetherschwefelsäure zersetzt.

Wie verhält es sich nun mit Behrend's neutralen Sulfaten? Sie sind Flüssigkeiten, die nicht destillirt werden können, welche augenblicklich von Wasser zersetzt werden, und die ihrer Darstellung zufolge mit Chlorwasserstoff und Alkohol verunreinigt sind. Von solchen Körpern macht er zwei unvollständige Analysen und schliesst aus ihren Zersetzungsproducten, einem Alkohol und einer Aetherschwefelsäure, dass es neutrale Sulfate sind, als ob nicht eine Mischung von einem Alkohol und einer Aetherschwefelsäure

bei Zusatz von Wasser zu der Lösung vorhanden sein muss.

Mit welchem Scharfsinn Dr. Behrend seine Aufgabe behandelt, lässt sich auch aus folgendem Auszug aus seiner Abhandlung beurtheilen. Er kritisirt Melsens' Beobachtung, dass Chlor und schweflige Säure sich vereinigen bei der Gegenwart von Eisessig. Er meint, dass diese Methode ein mehr theoretisches als praktisches Interesse hat, weil bei Anwendung des Eisessigs sich stets gechlorte Substitutionsproducte der Essigsäure bilden, die sich dann, ebenso wie die Essigsäure selbst, nur schwer durch Fractioniren von dem Sulfurylchlorid trennen lassen. Jedenfalls wusste doch Dr. Behrend, dass Essigsäure in Wasser löslich, Sulfurylchlorid darin unlöslich sind.

Ich muss schliesslich die Vorwürfe, dass ich Dr. Behrend's persönliche Zuverlässigkeit in Frage gestellt, bestimmt abweisen. Ich habe auf Grund eigener Experimente und der Kritik seiner Publication die Fehler Dr. Behrend's gezeigt, von denen der hauptsächlichste war, dass er aus unvollständigen Analysen von zwei Verbindungen Folgerungen zog, die bei einer näheren Untersuchung sich als nicht richtig erwiesen. Ich konnte allerdings nicht umhin, die Aufmerksamkeit darauf hinzulenken, dass die Kohlen- und Wasserstoffbestimmungen dieser zwei Mischungen solche Zahlen ergaben, die der Verfasser erwartet hatte. Ich habe doch darum nicht bestritten, dass Dr. Behrend wirklich diese Zahlen erhalten hat. Ich habe es gethan, um zu zeigen, wie nutzlos und gefährlich es ist, aus Analysen (unvollständigen besonders) von Körpern, die jedes Merkmals der Einheitlichkeit und Reinheit entbehren, bestimmte Folgerungen zu ziehen.

Ueber die antiseptischen Wirkungen der Salicylsäure;

von

A. Schultz.

(Auszug aus dem Giornale Vinicolo Italiano 1879, No. 23.)

In einer historischen Einleitung beleuchtet der Verfasser die ersten über die antiseptischen Wirkungen der Salicylsäure gemachten Beobachtungen und berührt dabei die Versuche[1]) von H. Kolbe und E. v. Meyer, durch welche dargethan wurde, dass in der Bierwürze Stoffe enthalten sein müssen, welche Salicylsäure binden und dieselbe so der Hefe gegenüber unwirksam machen. Der von W. Hempel[2]) gegen diese Versuche erhobene Widerspruch hat Schultz veranlasst, einige Versuchsreihen auszuführen, welche in gedrängtem Auszuge im Folgenden mitgetheilt sind.

Um zu erkennen, welche Art von Stoffen und in welchem Grade solche die Salicylsäure zu binden vermögen, hat Schultz in drei Versuchsreihen einmal stickstoffhaltige organische Körper, sodann Salze organischer und endlich Salze anorganischer Säuren in wässriger Lösung mit Salicylsäure zusammengebracht und durch Ausschütteln mit Aether die Menge der freien und die der gebundenen, erst durch Salzsäure in Freiheit gesetzten Salicylsäure bestimmt.

Die Resultate der Versuche von Schultz sind in folgenden drei Tabellen zusammengestellt. Von den in der ersten Tabelle aufgeführten stickstoffhaltigen Substanzen wurde je 1 Grm. in 100 Ccm. Wasser und darin 1 Grm. Salicylsäure gelöst. Von den Salzen dagegen wurden 8 Grm.[3]) ebenfalls in 100 Grm. Wasser gelöst, und dazu 3 Grm. Salicylsäure gebracht.

Die erkalteten Flüssigkeiten schüttelte man in gleicher Weise einmal mit 500 Ccm. Aether und bestimmte die

---

[1]) Dies. Journ. [2] **12**, 178 ff.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. **8**, 1657 ff.

[3]) Im Original steht offenbar durch einen Druckfehler 8 Grm. Salzsäure statt Salz. E. v. M.

von diesem aufgenommene Menge Salicylsäure, welche sich demnach in freiem Zustande in Lösung befunden hatte. Ergab sich ein Deficit an Salicylsäure, so wurden die Flüssigkeiten nach Zusatz von 1 Ccm. 30proc. Salzsäure noch einmal mit 500 Ccm. Aether geschüttelt und die Quantitäten der extrahirten Salicylsäure bestimmt, und so die Menge der chemisch gebundenen Salicylsäure ermittelt.

Tabelle I.

Stickstoffhaltige Substanzen.

Angew. Substanz 1 Grm.	Salicylsäure angew. 1 Grm. In freiem Zustande.	Gebunden.	Summa.
1. Asparagin	0,9779	—	0,9779
2. Amygdalin	0,9765	—	0,9765
3. Allantoïn	0,9780	—	0,9780
4. Harnstoff	0,8182	0,1602	0,9784
5. Albumin	0,9775	—	0,9775
6. Gelatin	0,5032	0,4743	0,9775

Tabelle II.

Organische Salze.

Angew. Salz 8 Grm.	Salicylsäure angew. 3 Grm. Frei.	Gebunden.	Summa.
1. Weinsaures Ammon	0,3064	2,6705	2,9769
2. Weinsaures Natron	0,3281	2,6452	2,9713
3. Weinsaures Kali-Natron	0,3314	2,6475	2,9789
4. Neutrales weinsaures Kali	2,7837	0,1835	2,9722
5. Saures weinsaures Kali	2,9698	—	2,9698
6. Weinsaurer Kalk	2,9381	0,0373	2,9754
7. Aepfelsaures Ammon	0,3252	2,6475	2,9727
8. Aepfelsaures Natron	0,3405	2,6372	2,9777
9. Aepfelsaures Kali	2,7820	0,1857	2,9677

Tabelle III.

Anorganische Salze.

Angew. Salze 8 Grm.	Salicylsäure angew. 3 Grm. Frei.	Gebunden.	Summa.
1. Phosphorsaures Ammon	0,8472	2,1174	2,9646
2. Phosphorsaures Natron	0,7165	2,2517	2,9692
3. Phosphorsaures Kali	2,7364	0,2404	2,9768
4. Pyrophosphors. Kalk (?)	2,9317	0,0377	2,9694
5. Chlorammonium	2,9761	—	2,9761
6. Chlornatrium	2,9764	—	2,9764
7. Chlorkalium	2,9752	—	2,9752
8. Salpetersaures Ammon	2,9776	—	2,9776

Von den angewandten Stickstoffverbindungen sind nur Harnstoff und Gelatine im Stande, sich mit einem Theil der Salicylsäure zu vereinigen, ersterer wohl vermöge seiner basischen Eigenschaften.

Was das Bindungsvermögen der Salze gegenüber der Salicylsäure anlangt, so sind es nach Schultz namentlich die Natron- und Ammonsalze solcher Säuren, welche schwächere Affinitäten äussern, als die Salicylsäure. Fast allen Kaliverbindungen, sowie den Kalksalzen geht höchst auffallender Weise die Eigenschaft ab, Salicylsäure zu binden: ein Verhalten, welches wohl der Bestätigung bedarf.

Schultz theilt schliesslich noch einen Versuch mit, welcher den Beweis liefert, dass die von phosphorsaurem Natron gebundene Salicylsäure auch durch Schütteln mit einem grossen Ueberschuss von Aether nicht vollständig entzogen wird: Die Lösung von 8 Grm. phosphorsaurem Natron und 3 Grm. Salicylsäure in 100 Ccm. Wasser wurde dreimal mit je 1000 Ccm. Aether geschüttelt. Die erste Ausschüttelung lieferte 0,9160 Grm., die zweite 0,3242 Grm., die dritte 0,1205 Grm., zusammen 1,3607 Grm.; es waren demnach von der Salzlösung 1,6393 Grm. Salicylsäure chemisch gebunden.

Der zweite Theil der Arbeit von Schultz enthält Versuche über die gährungshemmende Kraft der Salicylsäure, sowie einiger anderer antiseptisch wirkender Substanzen (Thymol, Zimmtsäure, schweflige Säure). Die Zahlen, welche ausdrücken, wie viel Salicylsäure ein bestimmtes Quantum Hefe zu tödten vermag, welche also die gährungshemmende Kraft der Salicylsäure illustriren, sind in Bezug auf die Menge der vernichteten Hefe noch grösser, als die früher von H. Kolbe und E. v. Meyer ermittelten[1]); die von Schultz gefundenen Zahlen wachsen aber in ähnlichem Verhältnisse und zeigen unter einander ähnliche Beziehungen wie jene; die Verschiedenheit der Resultate ist wohl lediglich auf die Qualität der Hefe zurückzuführen.

Von Interesse ist noch der von A. Schultz gelieferte Nachweis, dass auch im Moste Substanzen enthalten sind, welche Salicylsäure in geringer Menge binden und unwirksam machen.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 12, 135.

Ueber Abkömmlinge des Nicotins;

von

A. Cahours und A. Étard.

(Auszug aus Compt. rend. **90**, 275 ff.)

Nicotin wird durch Erhitzen mit Schwefel bis auf 170° in eine schwefelhaltige Substanz, das sog. Thiotetrapyridin[1]) von der Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}C_{10}H_9N_2\\C_{10}H_9N_2\end{matrix}\right\}S$ umgewandelt. Dasselbe verbindet sich, als Base, mit Säuren zu Salzen. Durch Einwirkung von Salpetersäure und von Kupfer sind daraus interessante Producte gewonnen worden.

Wird das Thiotetrapyridin mit concentrirter, zuvor mit dem gleichen Volum Wasser, verdünnter Salpetersäure einige Zeit zum Sieden erhitzt, so entsteht Nicotinsäure (Carboxypyridinsäure Laiblin's), welche durch Umwandlung in ihr Silbersalz und Zerlegung dieses letzteren mittelst Schwefelwasserstoffs zu reinigen ist. Die so dargestellte Säure bildet weisse, bei 228° bis 229° schmelzende Nadeln.

Die Einwirkung von fein zertheiltem Kupfer auf das Thiotetrapyridin hat zur Gewinnung einer neuen Base, des „Isodipyridins" von der Zusammensetzung: $C_{10}H_{10}N_2$ geführt. Ein inniges Gemisch von 10 Grm. der schwefelhaltigen Base und von 20—25 Grm. Kupfer wird in einer Retorte über freiem Feuer allmählich bis zur dunklen Rothgluth erhitzt; in der Vorlage sammelt sich ein schwach gefärbtes, schwer bewegliches Oel, welches zwischen 274° und 275° grösstentheils siedet; es hat bei 13° das spec. Gewicht 1,1245, riecht champignonähnlich, löst sich in Alkohol und in Aether leicht, in Wasser sehr wenig. Mit Luft in Berührung färbt sich das Oel nach und nach dunkel. Seine Zusammensetzung wird durch die empirische Formel: $C_{10}H_{10}N_2$ ausgedrückt. Der Name Isodipyridin ist der Verbindung gegeben, um ihre Isomerie mit dem Dipyridin Anderson's anzudeuten.

Das salzsaure Isodipyridin, eine citronengelbe, amorphe Masse, bildet mit Platinchlorid ein in glänzenden, tief rothgelben Blättchen krystallisirendes Doppelsalz:

$$(C_{10}H_{10}N_2HCl)_2 . PtCl_4 + 2H_2O.$$

In kochend wässriger Lösung erleidet letzteres Zersetzung unter Abscheidung eines röthlich gelben Niederschlags. — Auch mit Quecksilberchlorid vereinigt sich

[1]) Vergl. Cahours u. Étard, Compt. rend. 88, 999.

salzsaures Isodipyridin zu einer schwer löslichen, in grünlich weissen Blättern krystallisirenden Verbindung.

Die Entstehung des Isodipyridins aus dem Thiotetrapyridin ist kein glatter Process; das Kupfer wirkt entschwefelnd; der Wasserstoff, welcher zur Bildung der neuen Base fehlt, wird wohl von einem Theil der schwefelhaltigen Verbindung geliefert.

Von Interesse ist die Entstehung desselben Isodipyridins durch Erhitzen des Thiotetrapyridins mit alkoholischem Kali im geschlossenen Rohre auf 180° bis 200°.

Da das Isodipyridin 4 Atome Wasserstoff weniger enthält, als das Nicotin, so wurde von Cahours und Étard versucht, dem Nicotin durch ein gelinde wirkendes Oxydationsmittel Wasserstoff zu entziehen und so dasselbe direct in das Isodipyridin umzuwandeln gemäss der Gleichung:

$$\underbrace{C_{10}H_{14}N_2}_{\text{Nicotin.}} + O_2 = 2H_2O + \underbrace{C_{10}H_{10}N_2}_{\text{Isodipyridin.}}.$$

Eine partielle Umwandlung des Nicotins in diesem Sinne gelingt bei Einwirkung von Ferridcyankalium auf eine alkalische Nicotinlösung. Man setzt zu letzterer Ferridcyankalium in kleinen Portionen, und zwar nur so viel, als zur Oxydation erforderlich ist. Die farblose Flüssigkeit lässt beim Destilliren mit den Wasserdämpfen ein Gemenge von Nicotin und Isodipyridin übergehen; man neutralisirt das Destillat mit Salzsäure, macht dasselbe nach dem Einengen alkalisch und entzieht durch Schütteln mit Aether die beiden Basen. Zur Trennung der letzteren von einander fractionirt man den nach Verdunsten des Aethers bleibenden Rückstand oder schüttelt denselben mit kaltem Wasser, welches das Nicotin leicht aufnimmt, das Isodipyridin aber nicht löst.

Schliesslich wurde die Zersetzung des Nicotins bei höherer Temperatur von Cahours und Étard studirt. Lässt man den Dampf von Nicotin durch ein schwach rothglühendes, mit Porcellanstücken gefülltes eisernes Rohr streichen, so erhält man neben Strömen von Gasen (Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen) ein Destillat, welches hauptsächlich aus unzersetztem Nicotin besteht. Ausserdem gelingt es, mittelst fractionirter Destillation Pyridin, Picolin und ein gegen 171° siedendes Collidin daraus abzuscheiden.

In welcher Weise die obigen Resultate für die Erkenntniss der chemischen Constitution des Nicotins sich dereinst werden verwenden lassen, das muss die Zukunft lehren.

Abfertigung des Herrn W. Hempel,

durch

H. Kolbe und Ernst von Meyer.

Nachdem vor längerer Zeit durch eine Reihe exacter Versuche[1]) von uns dargethan war, dass die Salicylsäure in hohem Grade mit antiseptischen Eigenschaften begabt ist, dass kleine Mengen davon genügen, um in einer Zuckerlösung die Wirkung der Hefe aufzuheben, die Hefe zu tödten, dass ferner nur die freie, nicht die chemisch gebundene Säure diese Eigenschaft besitzt, dass dieselbe den isomeren Säuren (Paraoxybenzoësäure und Oxybenzoësäure) fehlt, und dass die Benzoësäure der antiseptischen Wirkungen zwar nicht entbehrt, dieselben aber in viel geringerem Maasse besitzt, als die Salicylsäure, — versuchte Herr Fleck in einer besonderen Schrift[2]) darzuthun, dass unsere Angaben falsch seien, und dass umgekehrt die Benzoësäure in viel höherem Maasse, als die Salicylsäure die Fähigkeit habe, die Wirkungen der Hefe in Gährungsflüssigkeiten zu hemmen, dass die Salicylsäure in Berührung mit Hefe dieselbe nicht zu tödten vermöge etc. etc.

Herr Fleck hat dafür, dass die Benzoësäure im höheren Maasse als die Salicylsäure antiseptisch wirken müsse, sogar eine theoretische Erklärung gegeben, indem er sich zu dem, starke chemische Ignoranz documentirenden Ausspruch verstieg, die Salicylsäure bestehe aus Carbolsäure und Kohlensäure, die Benzoësäure aus Carbolsäure und Kohlenoxyd, letztere enthalte somit (im Molekül) mehr Carbolsäure als jene, müsse deshalb einen höheren antiseptischen Wirkungswerth haben!

Nachdem der eine von uns in dem „Abweisung nicht

---

[1]) Dies. Journ. 1874, **10**, 107 ff. und 1875, **11**, 9 ff.

[2]) Benzoësäure, Carbolsäure, Salicylsäure, Zimmtsäure; vergleichende Versuche zur Feststellung des Werthes der Salicylsäure als Desinfectionsmittel, 1875, München, Verlag von R. Oldenbourg.

begründeter Urtheile von Halbchemikern über die antiseptischen Eigenschaften der Salicylsäure" überschriebenen Aufsatze (dies. Journ. 12, 161 ff.) dargethan hatte, dass von Hrn. Fleck aus seinen oberflächlichen, ohne jedes Nachdenken angestellten Versuchen die verkehrtesten Schlüsse gezogen und mit seltener Dreistigkeit proclamirt sind, und dass die Ergebnisse der ganzen schülerhaften Arbeit schon bei oberflächlicher, kritischer Beleuchtung in eitel Dunst zergehen, haben wir unsere früheren Versuche über die gährungshemmende Kraft der Salicylsäure in reiner Zuckerlösung, auf dem Felde fortgesetzt, auf welches Hr. Fleck (dem nicht in den Sinn gekommen war, dass reine Zuckerlösung und Bierwürze verschiedene Objecte sind) sie hinübergespielt hatte, und untersucht, in welchem Maasse die Salicylsäure in Bierwürze die Wirkung der Hefe aufzuhalten vermag. Die Ergebnisse unserer Versuche, so weit sie sich auf letztere Frage beziehen (dies. Journ. 12, 178 ff.), waren folgende:

1) Um in Bierwürze die Wirkung der Hefe durch Salicylsäure aufzuheben, bedarf es von letzterer einer grösseren Menge, als in reiner, mit gleich viel Hefe versetzter Zuckerlösung davon erforderlich ist.

2) Der Grund davon ist der, dass die Bierwürze Stoffe enthält, welche die Salicylsäure chemisch binden, und dass, wie wir früher nachgewiesen haben, nur die freie, nicht die gebundene Salicylsäure die Wirkung der Hefe aufhebt.

3) Gewöhnliches phosphorsaures Natron in wässriger Lösung nimmt beträchtliche Mengen Salicylsäure auf, und geht damit eine chemische Verbindung ein. Wird eine solche Lösung (3,1 Thle. Salicylsäure auf 8 Thle. krystallisirtes phosphorsaures Natron) wiederholt mit Aether geschüttelt, so geht nur ein Theil und zuletzt ganz wenig Salicylsäure in ätherische Lösung. Wird alsdann die rückständige wässrige Flüssigkeit mit etwas Salzsäure versetzt, um die chemisch gebundene Salicylsäure frei zu machen, und abermals mit Aether ausgeschüttelt, so geht sofort, nach zweimaligem Ausschütteln, die ganze Menge der chemisch ge-

bunden gewesenen Salicylsäure (mehr, als die Hälfte jener 3,1 Grm.) in die Aetherlösung über.

4) Von Benzoësäure vermag die wässrige Lösung des phosphorsauren Natrons ebenfalls eine gewisse Menge chemisch zu binden, welche sich durch Aether nicht ausziehen lässt, aber diese Menge ist beträchtlich geringer, als die von dem gleichen Quantum phosphorsauren Natrons gebundene Salicylsäure. — Bierwürze und phosphorsaures Natron verhalten sich demnach gegen Salicylsäure und gegen Benzoësäure ähnlich.

Herr Fleck hat auf unsere Kritik und auf unsere Widerlegung der aus seinen Versuchen gezogenen falschen Schlussfolgerungen Nichts erwiedert; er hat aber, wie es scheint, seinen damaligen Assistenten, Hrn. W. Hempel, dazu vermocht, die Zuverlässigkeit unserer analytischen Versuche zu verdächtigen, um so wenigstens den Schein von Recht zu gewinnen. — Hr. Hempel hat sich dieser Aufgabe durch Veröffentlichung einer Abhandlung mit der inhaltlosen und unverständlichen Ueberschrift: „Beitrag zur Beurtheilung der Salicylsäurefrage“ entledigt. Diese Arbeit steht in den Berichten der Berliner chemischen Gesellschaft 1875, Bd. 8, S. 1657 ff. Sie ist in mehrfacher Hinsicht eine seltene Leistung: sie zeugt von seltener grober Unwissenheit und von dem Unvermögen des Verfassers, die einfachsten Versuche rationell auszuführen, so wie die Ergebnisse objectiv zu beurtheilen, sie zeugt von einer seltenen Dreistigkeit, welche im umgekehrten Verhältnisse steht zu der Festigkeit der Argumente, sie zeugt sodann von der wenig beneidenswerthen Geschicklichkeit des Verfassers, durch fehlerhafte Versuche, und wo diese nicht herhalten wollen, durch Rechnungen auf falscher Grundlage zu finden, was zu finden er sich vorgesetzt hat.

Wir haben es unter unserer Würde erachtet, auf dieses schmähliche Elaborat etwas zu erwiedern. — Unsere Zuversicht, dass Jeder, welcher Hempel's Abhandlung vorurtheilsfrei liest, ihren Unwerth sofort erkennen werde, hat uns in-

dessen getäuscht; wir hatten einen Umstand ausser Acht gelassen: die herrschende Scheu vor kritischem Lesen. — In den vier Jahren, die seit Veröffentlichung von Hempel's Publikation verflossen sind, ist uns bis zur jüngsten Zeit von verschiedenen Seiten insinuirt worden, unser Schweigen werde als Zugeständniss der Richtigkeit von Hempel's Versuchen und Rechnungen ausgelegt.

Während wir erwogen, ob es unter diesen Umständen nicht doch gerathen sei, unsere Abneigung zu überwinden, uns mit Hempel zu befassen, kam uns eine von Dr. Macagno im Giornale Vinicolo Italiano veröffentlichte Abhandlung von A. Schultz zu Gesicht, worin derselbe nicht nur die Ergebnisse unserer Versuche bestätigt, sondern worin er, weiter gehend, ausser von phosphorsaurem Natron noch von einer Anzahl anderer chemischer Verbindungen bezüglich ihrer Fähigkeit, Salicylsäure zu binden, bemerkenswerthe Angaben mittheilt.[1])

Hierdurch wurde unser Interesse an jener Frage auf's Neue rege gemacht, und wir entschlossen uns, wenn auch widerwillig, das Vorgehen Hempel's nach Verdienst öffentlich zu beleuchten.

Hempel's am bereits angegebenen Orte veröffentlichter „Beitrag zur Beurtheilung der Salicylsäurefrage" zerfällt in drei Theile. Im Eingange ist derselbe bemüht, den Flecken, welchen Hr. Fleck durch seine Arbeit über die antiseptischen Wirkungen der Benzoësäure ff. seinem chemischen Namen angeheftet hat, mit unverdientem Lob zu verdecken. Im zweiten Theile, welcher eben so wenig Interesse hat, sucht Hempel experimentell zu beweisen, dass Salicylsäure mit Albuminkörpern keine chemische Verbindung einzugehen vermöge. — Der dritte Theil endlich ist unseren Versuchen gewidmet. Wir wollen ihm hierbei Schritt für Schritt folgen.

---

[1]) Von dieser Arbeit ist in diesem Bande des Journals S. 380 ein kurzer Auszug mitgetheilt.

Wir hatten in unserer, Bd. 12 dieses Journals veröffentlichten Abhandlung durch Versuch 8. (S. 184) ermittelt, dass einer Lösung von 8 Grm. gewöhnlichen phosphorsauren Natrons in 250 Ccm. Wasser, nachdem darin 3,1 Grm. Salicylsäure gelöst waren, durch wiederholtes Ausschütteln mit oft erneuten Mengen Aether etwas mehr als ein Drittheil (1,116 Grm.) Salicylsäure entzogen werden konnten, dass aber, als bei fortgesetztem Schütteln mit Aether nur noch ganz wenig Salicylsäure in Lösung ging, nach Zusatz von 3 Ccm. gewöhnlicher Salzsäure durch zweimaliges Schütteln mit Aether sofort 2,013 Grm. Salicylsäure ausgezogen wurden.

Es war nicht unsere Absicht, hierdurch genau festzustellen, wie viel Salicylsäure bei jeder einzelnen Ausschüttelung vor und nach Zusatz von Salzsäure in ätherische Lösung ging, deshalb unterblieb auch die nähere Angabe darüber, welche Mengen Aether jedesmal zur Verwendung kamen, und wie oft wir mit jedesmal neuen Mengen Aether ausschüttelten.[1]) Es kam uns lediglich darauf an, den

[1]) Wir haben bei Wiederholung jenes Versuchs unter Berücksichtigung der zum Ausschütteln benutzten Aethermengen und der Zahl der Ausschüttelungen folgende Ergebnisse gewonnen: Die Lösung von 8 Grm. reinem phosphorsauren Natron und 3,1 Grm. Salicylsäure in 250 Ccm. Wasser wurde 5 Male nach einander mit je 140 Ccm. Aether geschüttelt. Die fünf vereinigten, zuvor filtrirten Aethermengen hinterliessen nach vorsichtigem Abdestilliren und Verdunsten 1,029 Grm. Salicylsäure. Die wässrige Lösung wurde dann noch ein sechstes und siebentes Mal mit je 140 Ccm. Aether ausgeschüttelt. Die sechste Ausschüttelung gab noch 0,072 Grm. und die siebente 0,069 Grm. Salicylsäure.

Nach sechsmaligem Ausschütteln waren demnach 1,101 Grm. Salicylsäure in ätherische Lösung gegangen, welche Zahl der bei früherem Versuche (Bd. 12, S. 184) von uns gefundenen Menge (1,116 Grm.) nahe kommt.

Die nach siebenmaligem Ausschütteln mit Aether restirende wässrige Flüssigkeit, welche noch 1,930 Grm. Salicylsäure enthalten musste, lieferte nach Zusatz von 3 Ccm. 30proc. Salzsäure und dem folgenden zweimaligen Ausschütteln mit je 140 Ccm. Aether 1,940 Grm. Salicylsäure. — Die Summe der Mengen extrahirter Salicylsäure betrug demnach 3,11 Grm. statt der angewandten 3,10 Grm. Salicylsäure, also 0,010 Grm., d. i. $^1/_3$ Proc. zu viel.

Beweis zu führen, dass die wässrige Lösung des phosphorsauren Natrons eine beträchtliche Menge Salicylsäure chemisch zu binden vermag, dass dieselbe durch Aether allein nicht extrahirt werden kann, dass sie aber schnell in ätherische Lösung geht, sobald sie durch eine stärkere Säure (Salzsäure) aus jener Verbindung frei gemacht ist.

Hempel hat zunächst diesen Versuch wiederholt, aber ihn nicht ebenso wie wir, sondern, wie er sagt, in etwas abgeänderter Weise angestellt.[1]) Er hat, wie wir, 3,1 Grm. Salicylsäure und 8 Grm. phosphorsaures Natron in 250 Ccm. Wasser gelöst und diese Lösung dreimal mit jedesmal neuen Mengen Aether ausgeschüttelt, und so nur 0,542 Grm. Salicylsäure ausgezogen. (Wie viel Aether er jedesmal verwandte, ist nicht bemerkt.) Es waren demnach noch circa 2,658 Grm. Salicylsäure in der Lösung des phosphorsauren Natrons zurückgeblieben.

Um diese 2,658 Grm. frei zu machen, hat sich Hempel nun aber nicht der Salzsäure, sondern (unverständlicher und unverständiger Weise) der Milchsäure! bedient; und eben hierin besteht die „etwas abgeänderte Weise“ seines Verfahrens. Weshalb er Milchsäure statt Salzsäure anwendet, giebt er nicht an. Die Stelle einer Motivirung vertritt folgender unverständlicher Satz:

„Da E. v. Meyer und Kolbe zeigen, dass Bierwürze „die Salicylsäure so gut zu binden vermöge, dass sie erst „nach Zusatz von Salzsäure mit Aether leicht ausschüttelbar ist, so habe ich, nachdem die obigen Versuche „die Gewissheit gegeben hatten, dass ein specifisches, „vielleicht nur den antiseptischen Säuren zukommendes „Bindungsvermögen mit den Proteïnsubstanzen der Würze „nicht existirt, und darum kein Grund vorhanden war „(Logik!), warum nicht die Milchsäure als stärkere, im „Wasser leicht lösliche Säure beim Schütteln mit Aether „die Salicylsäure austreiben solle, den bezüglichen Ver„such in etwas abgeänderter Weise wiederholt und fol„gende Resultate erhalten.“

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1875, S. 1661.

So wenig Sinn vorstehende Worte haben, so beweisen sie doch dreierlei, erstens dass Hempel mit der Logik auf gespanntem Fusse steht, zweitens seine chemische Unkenntniss und drittens sein Unvermögen, die einfachste Frage experimentell zu beantworten. Hempel weiss offenbar nicht, dass Milchsäure in Aether löslich ist, und der wässrigen Lösung durch Schütteln mit Aether entzogen werden kann; er giebt sich auch nicht die Mühe, durch einen Vorversuch, der so leicht anzustellen ist, sich zu vergewissern, wie Milchsäure in wässriger Lösung sich gegen Aether verhält; dem leichtfertigen Experimentator genügt die, seine chemische Unerfahrenheit documentirende Phrase: „es sei kein Grund vorhanden, warum nicht die Milchsäure als stärkere, in Wasser leicht lösliche Säure beim Schütteln mit Aether die Salicylsäure austreiben solle," um sich über alle Bedenken hinwegzuhelfen.

Auch als er sah, dass die mit Milchsäure aus phosphorsaurem Natron frei gemachte Salicylsäure nach Ausschütteln mit Aether und Verdampfen des Aethers, als er sie getrocknet und gewogen hatte — er würde sie nicht gewogen haben, wenn er sie zuvor nicht getrocknet und für trocken gehalten hätte —, noch feucht war, kam ihm nicht die Idee, dass das von beigemengter Milchsäure herrühren möge. Dass die Substanz bei abermaligem Trocknen durch einen Unfall zu Grunde ging, hat ihm über die Schwierigkeit hinweggeholfen, das Feuchtwerden auch der länger über Schwefelsäure getrockneten Salicylsäure beim Stehen an der Luft zu erklären.

Wir haben, an Stelle Hempel's, dem das obgelegen hätte, geprüft, ob und in welchem Maasse Milchsäure die Salicylsäure aus ihrer Lösung in phosphorsaurem Natron frei zu machen vermag, und unter Festhaltung der von ihm genommenen Verhältnisse gefunden, dass ein beträchtlicher Theil Salicylsäure nach Zusatz von Milchsäure und darauf folgendem zweimaligen Ausschütteln mit Aether in der wässrigen Salzlösung zurückbleibt, so viel sogar, dass späterer Zusatz von Salzsäure eine deutliche Trübung von aus-

geschiedener Salicylsäure bewirkt, die nun erst mit Aether vollständig auszuziehen ist.[1])

Die von Hempel S. 1661 seiner Abhandlung mitgetheilten Versuche 6. u. 7. sind daher ganz werthlos.

---

[1]) Wir haben bei Wiederholung des Versuchs 6. der Abhandlung von Hempel (S. 1661) die Lösung von 8 Grm. phosphorsaurem Natron und 3,1 Grm. Salicylsäure in 250 Ccm. Wasser dreimal mit (je 125 Ccm.) Aether ausgeschüttelt. Die so extrahirte Menge Salicylsäure betrug 0,721 Grm. (Hempel, der das Volum des zum Ausschütteln benutzten Aethers nicht angiebt, erhielt bei dreimaligem Extrahiren 0,542 Grm. Salicylsäure.) — Zusatz von 2 Grm. concentrirter Milchsäure, derselben Menge, die Hempel anwandte, bewirkte nachher in der wässrigen Lösung Ausscheidung von Salicylsäure. Durch zweimaliges Ausschütteln mit je 125 Ccm. Aether wurden nunmehr 2,185 Grm. milchsäurehaltiger Salicylsäure entzogen. Die Summe beider Zahlen beträgt 2,906. Es fehlen demnach (angenommen, es sei bei der zweiten Extraction nur Salicylsäure in Lösung gegangen) davon noch 0,194 Grm. — Zusatz von wenig Salzsäure bewirkt eine starke Trübung. Es wurde hiernach nur einmal mit 125 Ccm. Aether ausgeschüttelt. Der Aether, abgehoben und verdunstet, hinterliess 0,302 Grm. (statt 0,194 Grm.). Demnach waren in Summa 3,208 Grm. statt der angewandten 3,1 Grm. Salicylsäure, also 0,108 Grm. = 3,5 Procent zu viel gewonnen. Dieses Plus ist auf Rechnung der zugleich mit der Salicylsäure ausgeschüttelten Milchsäure zu setzen, deren Anwesenheit in den Rückständen der letzten ätherischen Auszüge sich durch den beim Erhitzen derselben mit verdünnter Schwefelsäure auftretenden unverkennbaren Geruch nach Ameisensäure deutlich zu erkennen gab.

In welchem Maasse Milchsäure einer selbst sehr verdünnten wässrigen Lösung durch Aether entzogen wird, lehrt folgender Versuch:

1,5 Grm. concentrirte Milchsäure wurden in 250 Ccm. Wasser gelöst. Diese Lösung wurde zweimal mit je 250 Ccm. Aether ausgeschüttelt. Die beiden Aetherlösungen, abgehoben, filtrirt und verdunstet, hinterliessen 0,223 Grm. Milchsäure.

Wir haben uns schliesslich auch davon überzeugt, dass eine wässrige Lösung von milchsaurem Natron Salicylsäure chemisch bindet, jedenfalls unter Freiwerden von Milchsäure. 5 Grm. Milchsäure wurden in wässriger Lösung mit kohlensaurem Natron nahezu neutralisirt. Die durch Eindampfen auf 70 Ccm. gebrachte, schwach saure, warme Lösung des milchsauren Natrons löste mit Leichtigkeit 1,0 Grm. Salicylsäure auf. Die Lösung setzte davon nach völligem Erkalten Nichts wieder ab, aber ein Tropfen Salzsäure bewirkte sofort eine Fällung von Salicylsäure.

Was er nach Zusatz von Milchsäure mit Aether ausgeschüttelt und für Salicylsäure resp. Benzoësäure gehalten hat, war ein Gemenge dieser Säuren mit Milchsäure, und enthielt nur einen Theil der in der phosphorsauren Natronlösung gebunden vorhandenen zwei Säuren. Dass der durch Milchsäure nicht frei gemachte Theil der Salicylsäure resp. Benzoësäure und die beigemengte Milchsäure sich ziemlich genau compensirten, zeugt von dem Glück des Hrn. Hempel, für seine Berechnungen stets günstige Zahlen zu finden.

Ebenso werthlos sind Hempel's S. 1662 seiner Abhandlung beschriebenen Versuche 8. und 9., durch welche er den Beweis liefern zu wollen scheint, dass die Bierwürze alle ihr einverleibte Salicylsäure auch ohne Zusatz einer Säure (er wendet zu diesen Versuchen nicht wieder Milchsäure, sondern Salzsäure an) an Aether durch oft wiederholtes Schütteln abgiebt.

Um den Werth resp. Unwerth jener Versuche zu taxiren, muss man sich vergegenwärtigen, wie dieselben ausgeführt sind. Hempel hat mit kleinen Mengen Würze und Salicylsäure operirt, nämlich nur 100 Ccm. Würze angewandt, und darin nur 0,2 Grm. Salicylsäure heiss gelöst. Das erkaltete Gemisch wurde zehnmal nach einander, mit jedesmal neuen Mengen von je 100 Ccm. Aether ausgeschüttelt. Die fünf ersten Ausschüttelungen gaben 0,219 Grm. Salicylsäure plus Extractivstoffe, die folgenden fünf Ausschüttelungen 0,0125 Grm. Salicylsäure und Extractivstoff. Dieses letztere Gemisch soll nach einer colorimetrischen Bestimmung nur 0,0035 Grm. Salicylsäure enthalten haben, woraus folgt, dass in den 0,0125 Grm. der letzten fünf Auszüge 0,009 Grm. Extractivstoff vorhanden war. Wie viel Salicylsäure resp. Extractivstoff in den 0,219 Grm. der ersten fünf Ausschüttelungen enthalten war, hat Hempel merkwürdiger Weise nicht bestimmt, wenigstens nicht angegeben. Dies zu erfahren, wäre um so wichtiger gewesen, als von mehreren einander folgenden Ausschüttelungen mit Aether die ersten derselben immer am meisten Extractivstoff enthalten.

Nachdem so die 100 Ccm. salicylsäurehaltige Würze mit

zehnmal je 100 Ccm., also zusammen mit 1000 Ccm. Aether ausgeschüttelt waren, wurde der Rückstand mit 5 Ccm. Salzsäure versetzt und darauf noch dreimal mit Aether ausgezogen. Der nach Verdunsten dieser drei Aetherauszüge hinterbleibende Rückstand wog 0,022 Grm. und die darin enthaltene Salicylsäure colorimetrisch bestimmt, nur 0,0025 Grm.

Wir lassen es dahingestellt sein, ob diese Angaben und ins besondere ob und in welchem Grade Hempel's colorimetrische Bestimmungen überhaupt Vertrauen verdienen, nachdem alle anderen Angaben desselben, die von uns controlirt sind, sich als falsch erwiesen haben.

Dass Hempel beim Ausschütteln salicylsäurehaltiger Würze mit Aether andere Ergebnisse erhalten hat, wie wir, kann nicht befremden, wenn man genauer zusieht, wie er seine Versuche ausgeführt hat, und dass er dabei eine Hauptfehlerquelle, womit jene Methode des Ausschüttelns behaftet ist, nicht zu mindern gesucht, sondern unbewusst, d. h. ohne Ahnung von deren Vorhandensein, recht gross gemacht hat.

Es ist bekannt, und wir haben das durch Controlversuche bestätigt gefunden, dass wässriger Aether bei längerer Berührung mit Luft, zumal beim Schütteln mit viel Luft, saure Reaction annimmt, wahrscheinlich durch Bildung von Essigsäure. Damit hiervon möglichst wenig erzeugt werde, weil sie von der in der Würze chemisch gebundenen Salicylsäure einen Theil frei machen würde, ist es rathsam, bei jenen Ausschüttelungen den Aether mit möglichst wenig Luft in Berührung zu bringen. Dieses ist aber noch aus einem zweiten Grunde geboten, nämlich weil mit der atmosphärischen Luft dem auszuschüttelnden Gemische stets Kohlensäure, und natürlich davon desto mehr zugeführt wird, mit je mehr Luft dasselbe in Berührung kommt.

Dass die Kohlensäure aus salicylsauren Verbindungen, z. B. neutralem salicylsaurem Natron, wenn deren wässrige Lösungen mit Aether gesättigt sind, erhebliche Mengen Salicylsäure frei macht, ist aus den Versuchen von Binz bekannt, und haben wir das durch einen Controlversuch selbst bestätigt gefunden.

Sehen wir nun genauer zu, wie Hempel vorgegangen ist, um salicylsäurehaltige Würze mit Aether auszuschütteln. Er hat sich dazu, wie er S. 1663 mittheilt, eines sehr weiten, also viel Luft enthaltenden Scheidetrichters bedient. Nachdem darin das Gemisch von Würze, Salicylsäure und Aether 24 Stunden gestanden hatte, wurde (ohne Zweifel, denn sonst hätte er sich dazu nicht eben des Scheidetrichters bedient) die untere wässrige Lösung durch Oeffnen des Hahnes in ein anderes Gefäss ablaufen lassen, wobei dieselbe jedesmal wieder mit viel Luft in Berührung kam, dann der leichtere Aether für sich abgelassen, darauf — man kann nicht anders denken — die mit Aether inprägnirte salicylsäurehaltige Würze abermals in den Scheidetrichter gebracht, um diese Flüssigkeit auf's Neue mit Aether zu schütteln, u. s. f.

Kann es Wunder nehmen, dass diese Operationen, zehnmal mit 100 Ccm. Würze wiederholt, der 0,2 Grm. Salicylsäure einverleibt waren, wovon wieder nur ein kleiner Theil in den Bestandtheilen der Würze chemisch gelöst enthalten ist, schliesslich überhaupt noch Salicylsäure enthält, wo weniger als 1 Centigramm Kohlensäure hinreicht, um diese gebundene Salicylsäure in der ätherhaltigen Flüssigkeit frei zu machen?

Wir haben diese und andere Fehlerquellen thunlichst zu mindern gesucht, zunächst dadurch, dass wir zwar auch kleine Mengen salicylirter Würze, aber doch nicht so geringe Mengen, wie Hempel, anwendeten, jedenfalls genug, um deutlich zu erkennen, dass, wenn nach öfterem Ausschütteln mit Aether Salzsäure hinzugefügt und nun abermals mit Aether extrahirt wird, dieser Auszug ganz beträchtlich mehr Salicylsäure enthält, als die letzt vorhergehenden.

Hempel berichtet, dass nach dem Schütteln von salicylirter Würze mit Aether nicht zwei, sondern drei Flüssigkeitsschichten erhalten werden, nämlich eine untere wässrige — ätherhaltige Würze, eine obere — wässriger Aether, und eine mittlere — Aether mit darin suspendirter schleimiger, schwer sich absondernder Substanz, welche Hempel schlankweg für Eiweiss erklärt.

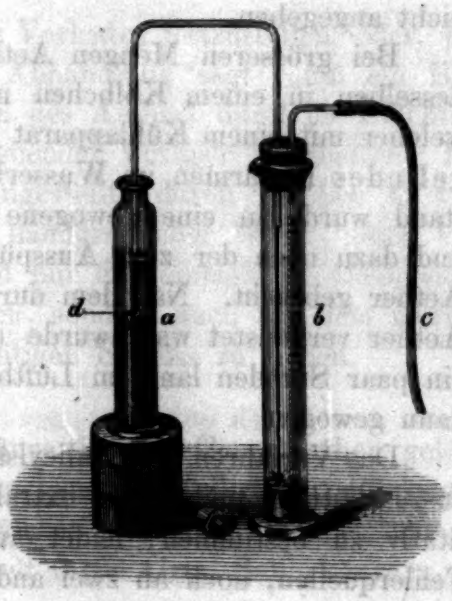
Diese mittlere, von schleimiger Masse durchwebte Aetherschicht bildet sich besonders dann, wenn sehr stark geschüttelt wird, und es währt dann oft mehrere Tage, bis sie sich einigermaassen klärt. Nach mässigem Schütteln geht die Klärung der mittleren Schicht und überhaupt die Scheidung des Ganzen in zwei getrennte Flüssigkeiten ziemlich rasch von Statten.

Da nun Aether in beträchtlicher Menge in Wasser löslich ist, und deshalb die Würze sich schnell damit tränkt, so ist starkes Schütteln gar nicht erforderlich. Wir haben uns durch vergleichende Versuche davon überzeugt, dass aus gleichen Mengen gleich stark salicylirter Würze Aether gleich viel Salicylsäure auszieht, wenn man das Gemisch tüchtig schüttelt, oder wenn man sich begnügt, den Cylinder wiederholt umzuschwenken, so dass bald der Boden, bald der Stopfen nach oben gekehrt ist. Gerade wegen seiner Löslichkeit in Wasser ist in solchem Falle der Aether zu Extractionen wässriger Lösungen dem Chloroform und anderen, mit Wasser nicht mischbaren Medien vorzuziehen.

Diese Art der Behandlung hat es uns ermöglicht, die Würze in kurzer Zeit nach einander vielmals mit Aether zu extrahiren. Hempel's sog. Eiweissschicht, welche ihm das Ausschütteln so sehr erschwerte, hat uns keine erhebliche Schwierigkeit bereitet.

Um das Gemisch von Würze und Aether beim Ausschütteln mit möglichst wenig Luft in Berührung zu bringen, haben wir stets schmale Glascylinder mit gut schliessenden Glasstopfen benutzt von solcher Grösse, dass über dem Flüssigkeitsgemisch nur eine kleine Luftschicht ruhte. Wenn nach kurzem Stehen die Aetherschicht über der Würze sich klar abgesetzt hatte, wurde erstere durch Saugen mittelst einer Bunsen'schen Luftpumpe von der Würzeschicht abgezogen und in einen graduirten anderen Cylinder übergeführt, dessen Theilung gestattet, das Volum des übergesogenen Aethers zu messen. Der S. 397 abgebildete, sehr einfache, auch in anderen Fällen mit Vortheil verwendbare Apparat ist leicht verständlich. In dem Schüttelcylinder *a* befinden sich die zwei Flüssigkeiten. Bis dicht über die

untere wässrige Lösung (Würze) ist die oben zweimal rechtwinklig gebogene Saugröhre eingesenkt, welche am Ende bei *d* zu einer rechtwinklig gebogenen Spitze ausgezogen ist, so dass dieser äusserste Theil der Röhre mit der Oberfläche der Flüssigkeitsschicht parallel geht. Der andere Schenkel dieser Röhre ist mittelst eines Gummistopfens in den graduirten Cylinder *b* eingesetzt, welcher ausserdem durch ein zweites kurzes Glasrohr und den Gummischlauch *c* mit der Wasserluftpumpe communicirt. Wird letztere in Wirksamkeit gesetzt, so fliesst der Aether aus dem Cylinder *a* rasch in den Cylinder *b* über und wird so ohne jegliche Arbeit möglichst vollständig von der unteren Würzeschicht entfernt.



Dass bei Benutzung dieses Apparates das ätherische Flüssigkeitsgemisch, auch wenn man zehnmal nach einander ausschüttelt, mit Luft wenig in Berührung kommt, und dass so die Oxydirung des Aethers durch den Sauerstoff der Luft, wie auch die Möglichkeit der Zersetzung der salicylsauren Verbindungen durch die Kohlensäure der Luft auf ein geringes Maass reducirt wird, ist einleuchtend.

Es sei hier noch ausdrücklich bemerkt, dass der zu allen Versuchen von uns benutzte Aether durch etwas Natronlauge enthaltendes Wasser, sodann durch wiederholtes Schütteln mit reinem Wasser von jeglicher Säure und von Alkohol befreit und schliesslich durch Abdestilliren weiter gereinigt wurde. Den Aether zu trocknen ist unnöthig, da er hernach mit wässrigen Flüssigkeiten gemischt wird.

Der mittelst obigen Apparates von der wässrigen Flüssigkeit abgesogene Aether wurde in allen Fällen aus dem

Cylinder *b* auf ein kleines gefaltetes Papierfilter gebracht, um dem Auge unsichtbare fremde Beimengungen zurückzuhalten, und das Filter zuletzt mit reinem Aether mehrmals ausgewaschen. Dann erst wurde der Aether verdunstet, um die gelöst gewesene Salicylsäure zu bestimmen. — Ob Hempel die Aetherlösungen vor dem Verdampfen filtrirt hat, ist nicht angegeben.

Bei grösseren Mengen Aether wurde die Verdunstung desselben in einem Kölbchen mit schräg liegendem Halse, welcher mit einem Kühlapparat verbunden war, durch sehr gelindes Erwärmen im Wasserbade ausgeführt. Der Rückstand wurde in eine gewogene kleine Glasschale gegossen, und dazu noch der zum Ausspülen des Kölbchens benutzte Aether gebracht. Nachdem durch Stehen an der Luft der Aether verdunstet war, wurde die Schale mit Inhalt noch ein paar Stunden lang im Luftbade auf etwa 40° erwärmt, dann gewogen.

Das Verfahren, die Salicylsäure und Würze mit Aether auszuschütteln, und die so extrahirte Menge derselben quantitativ zu bestimmen, leidet ausser den bereits betonten Fehlerquellen, noch an zwei anderen, deren eine ein Plus, deren andere ein Minus an Salicylsäure veranlasst.

Das Plus rührt daher, dass der Aether aus der Würze ausser Salicylsäure immer etwas sog. Extractivstoff aufnimmt, besonders nach Zusatz von Salzsäure. Die Menge desselben ist selbstverständlich nicht immer dieselbe, und von der Beschaffenheit der Würze selbst abhängig. Wir haben mit der im December v. J. aus hiesiger Vereinsbierbrauerei bezogenen Würze, welche Herr Braumeister Brünings mit grösster Liberalität zu allen Versuchen uns zur Disposition gestellt hat, Versuche gemacht, um die Menge des Extractivstoffs annähernd zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurden 250 Ccm. frischer Würze zweimal mit je 250 Ccm. Aether geschüttelt. Die vereinigten ätherischen Lösungen hinterliessen nach Verdunsten des Aethers 0,0097 Grm., also nahezu 0,01 Grm. Extractivstoff, d. i. 0,004 Proc. Dieselbe Würze wurde darauf mit Salzsäure gemischt und wiederum zweimal mit je 250 Ccm. Aether ausgeschüttelt. Diesmal

ging die doppelte Menge Extractivstoff, d. h. 0,0215 Grm., also etwas mehr als 0,008 Proc. in Lösung.

Diese Fehlerquelle wird, wenn auch nicht ganz, so doch nahezu durch die Menge Salicylsäure aufgewogen, welche sich beim Verdampfen der ätherischen Lösung mit dem Aether verflüchtigt.

Um die Grösse dieses Verlustes festzustellen, oder, wie Hempel S. 1662 seiner Abhandlung sagt: „um ein Bild über die beim Abdestilliren des Aethers durch die Flüchtigkeit der Salicylsäure entstehenden Verluste zu erhalten," hat Hempel einen Versuch angestellt, durch welchen er wiederum, und zwar in recht handgreiflicher Weise, seine Unfähigkeit documentirt, nicht nur den einfachsten chemischen Versuch richtig auszuführen, sondern auch aus dem gewonnenen Resultate einen richtigen Schluss zu ziehen.

Hempel hat:

„0,2 Grm. Salicylsäure in 500 Ccm. Aether gelöst,
„den Aether stark kochend abdestillirt, den Rückstand
„in ein tarirtes Schälchen gespült, getrocknet und ge-
„wogen. Man erhielt 0,196 Grm. Salicylsäure."

Von den in 500 Ccm. gelösten 0,2 Grm. Salicylsäure hatten sich demnach mit dem stark kochenden Aether 0,004 Grm. Salicylsäure verflüchtigt.

Es befremdete uns, dass von 500 Ccm. stark kochenden Aethers nicht mehr als 4 Mgrm. Salicylsäure sollten fortgeführt werden. Wir würden diesen einfachen, leicht auszuführenden Versuch, welchen fehlerhaft zu machen kaum möglich scheint, nicht wiederholt haben, wenn unser Vertrauen auf die Glaubwürdigkeit von Hempel's Angaben nicht schon auf das Minimum gesunken wäre. In der That hat auch diese Angabe von Hempel sich als unrichtig erwiesen. 500 Ccm. Aether, worin wir ebenfalls 0,2 Grm. Salicylsäure lösten, und die wir in einem schräg liegenden Kolben, um Verlust durch Verspritzen zu vermeiden, im Wasserbade zum Sieden erhitzten, hinterliessen nicht 0,196 Grm. Salicylsäure, wie Hempel gefunden haben will, sondern 0,189 Grm. Nicht 0,004 Grm., sondern 0,011 Grm. Salicylsäure, also

fast dreimal so viel, wie Hempel angiebt, gehen mit den Aetherdämpfen fort.

Um zu sehen, ob die Menge der mit den Aetherdämpfen sich verflüchtigenden Salicylsäure von der Menge der darin gelösten Säure abhänge, haben wir, so wenig wahrscheinlich uns das schien, noch einen zweiten gleichen Versuch angestellt, und dazu in 500 Ccm. Aether fünfmal so viel wie beim ersten Versuch, nämlich 1,0 Grm. Salicylsäure gelöst. Es hinterblieben 0,989 Grm. Salicylsäure, mithin waren mit dem Aetherdampf wiederum 0,011 Grm. Salicylsäure verflüchtigt. — 100 Ccm. siedenden Aethers führen demnach 2,2 Mgrm. von darin gelöster Salicylsäure fort.

Eine ganz andere, widersinnige Schlussfolgerung zieht Hempel aus seinem Versuche. Er lässt die Menge des verdunstenden Aethers, auf welche es, ausser der Verdampfungs-Temperatur, zur Feststellung der in Rede stehenden Fehlerquelle, doch allein ankommt, ganz ausser Betracht. Da er gerade 0,2 Grm. Salicylsäure in den 500 Ccm. Aether gelöst und angeblich gefunden hat, dass davon 0,004 Grm. mit dem siedenden Aether sich verflüchtigen, so setzt er die Gleichung an: $0{,}2 : 0{,}004 = 100 : x$ und rechnet damit einen Versuchsfehler von 2 Proc. heraus. — Hätte Hempel statt 0,2 Grm. Salicylsäure zufällig 0,02 Grm. angewandt und davon 500 Ccm. Aether abgekocht, so würde nach seiner Art der Berechnung der Versuchsfehler 20 Proc. (!) betragen haben.

Und das ist der Mann, welcher uns einen analytischen Fehler nachgewiesen haben will, welcher uns belehrt, dass das Ausschütteln der Würze mit Aether

„dem fehlerhaften Auswaschen eines Niederschlags
„gleicht, wo man nicht abwartet, bis das Waschwasser
„abgelaufen ist, sondern durch Aufgiessen von frischem
„Wasser das Auswaschen unnöthig lange ausdehnt."

Hempel hat den uns vorgeworfenen analytischen Fehler nicht durch Versuche, die so leicht anzustellen gewesen wären, und nicht mit aus Versuchen hergeleiteten Zahlen, sondern durch eine Rechnung, noch dazu auf total falscher Basis, nachzuweisen vermeint.

Derselbe geht bei dieser Rechnung von der durch einen ungenauen Versuch gewonnenen Annahme aus, dass 250 Ccm. Würze beim Schütteln mit überschüssigem Aether von diesem 75 Ccm. aufnehmen. Nach unseren Versuchen ist diese Menge Aether erheblich geringer.[1]) Wir wollen indess davon hier absehen und Hempel's Annahme einmal als richtig gelten lassen, dass 250 Ccm. Würze, worin 2,5 Grm. Salicylsäure heiss gelöst sind, beim Schütteln mit dem halben Volum, also mit 125 Ccm., Aether[2]) 75 Ccm. Aether absorbiren, so dass also die nachher obenauf schwimmende Aetherschicht nur 50 Ccm. beträgt. — Hempel sagt hierüber S. 1663 seiner Abhandlung Folgendes:

„Hiernach mussten beim Kolbe'schen Versuch bei „jeder Ausschüttelung 75 Ccm. Aether in der Würze „bleiben. Da nun Kolbe angiebt, dass er mit dem hal„ben Volum der Würze an frischem Aether ausschüttelte, „also mit 125 Ccm., so musste die in der Würze enthal„tene Salicylsäure durch das Ausschütteln nach folgender „Gleichung sich vermindern:

$$125 : 75 = 2{,}5 \text{ Grm.} : x.$$

„Die Würze enthielt also:

nach der	1.	Ausschüttelung	1,5	Grm.	Salicylsäure
„ „	2.	„	0,9	„	„
„ „	3.	„	0,54	„	„
„ „	4.	„	0,324	„	„
„ „	5.	„	0,1944	„	„

„Kolbe fand 0,180 Grm. Diese Berechnung klärt den „Kolbe'schen Versuch völlig auf und führt seine Resul„tate auf einen analytischen Fehler zurück."

---

[1]) Wir fanden, dass von 750 Ccm. Aether, mit 250 Ccm. salicylirter Würze wiederholt geschüttelt, nach dem Klären 710 Ccm. abgesogen wurden. Hempel gewann nur 675 Ccm. klare Aetherschicht. Ein anderes Mal wurden 250 Ccm. Salicylsäure enthaltender Würze mit 125 Ccm. Aether ausgeschüttelt. Die nachher abgehobene klare Aetherschicht betrug 92 Ccm., nach Hempel's Rechnung nur 50 Ccm.

[2]) Dies sind die Verhältnisse, in welchen wir bei dem S. 182 unserer Abhandlung (Bd. 12) beschriebenen Versuche 6. Würze, Salicylsäure und Aether gemischt hatten.

So Herr Hempel! — Wer seinen Ausspruch: „Hiernach musste beim Kolbe'schen Versuche“ — Ausschütteln von 250 Ccm. salicylsäurehaltiger Würze mit 125 Ccm. Aether — „bei jeder Ausschüttelung 75 Ccm. Aether in der Würze bleiben“ liest, wird denselben so verstehen, es nehmen die 250 Ccm. Würze bei jeder Ausschüttelung mit Aether davon je 75 Ccm. auf, so dass die 250 Ccm. Würze nach fünf Ausschüttelungen mit Aether davon 5×75 Ccm. = also 375 Ccm. assimiliren. Das hat jedenfalls selbst Hempel nicht gemeint; aber gleichwohl hat er sich das sachliche Verhältniss nicht klar zu machen gewusst.

Wir wollen hier, was Hempel als selbstverständlich richtig voraussetzt, mit ihm die Supposition acceptiren, dass wenn 250 Ccm. Würze mit 125 Ccm. Aether geschüttelt werden, und wenn davon 75 Ccm. in der Würze bleiben, 50 Ccm. aber obenauf schwimmen und sich abheben lassen, die beiden Aethermengen nach dem Verhältnisse von 75 : 50 in die vorhandene Salicylsäure sich theilen, wir wollen also annehmen, dass, wie Hempel aus seiner Gleichung: 125 : 75 = 2,5 Grm. : x berechnet, x oder 1,5 Grm. Salicylsäure von den in der Würze gelöst bleibenden 75 Ccm. Aether zurückgehalten werden, und dass die Differenz, nämlich 1 Grm. Salicylsäure, in die obenauf schwimmenden 50 Ccm. Aether übergeht. So weit lässt sich gegen die Rechnung, wenn die Supposition, worauf sie fusst, richtig ist, Nichts einwenden. Hempel bringt, nachdem die 50 Ccm. Aether mit dem angeblich gelösten 1 Grm. Salicylsäure entfernt sind, zu dem Gemisch von 250 Ccm. Würze und 75 Ccm. darin gelösten Aether neue 125 Ccm. frischen Aether, und berechnet nun mit Hülfe der Gleichung: 125 : 75 = 1,5 Grm. : x, wie viel Salicylsäure nach der zweiten Ausschüttelung von dem in der Würze gelöst bleibenden Aether zurückgehalten werden. Er findet die Zahl 0,9 und so fort die anderen zuvor gegebenen Zahlen.

Der Fehler, welchen Hempel in gedankenloser Ausführung einer simplen Rechnung begeht, besteht darin, dass er bei der zweiten und den nachfolgenden Ausschüttelungen unbewusst jedesmal 75 Ccm. Aether verschwinden

lässt. Er überlegt nicht, dass die Würze, wenn er derselben für die zweite Ausschüttelung neue 125 Ccm. Aether hinzufügt, von dem ersten Ausschütteln her bereits 75 Ccm. Aether gelöst enthält, so dass nun und bei jeder folgenden Extraction 125 + 75 Ccm., also je 200 Ccm. Aether sich in die Salicylsäure theilen.

Die Gleichung 125 : 75 = 1,5 : x hat daher für die zweite und für die folgenden Ausschüttelungen gar keinen Sinn. An ihre Stelle ist die Gleichung 200 : 75 = 1,5 : x zu setzen, womit sich berechnet, dass nicht 0,9 Grm. Salicylsäure, sondern 0,562 nach dem zweiten Ausschütteln in der Würze zurückbleiben.

Wie weit die auf diese Weise durch richtigere Rechnung gefundenen Zahlen von denen differiren, welche Hempel durch falsche Rechnung erhalten hat, ergiebt sich aus folgender Zusammenstellung beider:

	Hempel's falsche Zahlen:	Durch richtigere Berechung erhaltene Zahlen:
Nach der 1. Ausschüttelung	1,5	1,500
„ „ 2. „	0,9	0,562
„ „ 3. „	0,54	0,211
„ „ 4. „	0,324	0,079
„ „ 5. „	0,1944	0,029

Unsere im Sommer 1875 mit einer Würze angestellten Versuche, woraus das Sommerbier bereitet wird, hatten ergeben, dass nach fünfmaligem Ausschütteln von 2,5 Grm. Salicylsäure enthaltenden, 250 Ccm. Würze mit je 125 Ccm. Aether, 2,230 Grm. Salicylsäure ausgezogen wurden, und dass auf nachherigen Zusatz von Salzsäure noch 0,180 Grm. Salicylsäure in ätherische Lösung gingen.

Es gereicht dem Herrn Hempel zu grosser Befriedigung, durch seine Rechnung, wie er glaubt, bewiesen zu haben, dass von 250 Ccm. Würze, welche 2,5 Grm. Salicylsäure gelöst enthalten, nach fünf Ausschüttelungen mit je 125 Ccm. Aether, noch 0,1944 Grm., also nahezu die 0,180 Grm. Salicylsäure mechanisch zurückgehalten werden, welche nach

unseren Versuchen erst auf Zusatz von Salzsäure in die Aetherlösung gehen, weil sie chemisch gebunden sind. — Wo wird Hempel jetzt die 0,180 Grm. Salicylsäure hinthun, wenn er gewahr wird, dass die Menge der nach fünfmaligem Ausschütteln jener Würze von dieser zurückgehaltenen Salicylsäure nicht, wie er berechnet, 0,194 Grm., sondern nur 0,029 Grm. beträgt, und wie verhält es sich nun mit dem analytischen Fehler, welchen Hempel uns mit einem einfachen Rechenexempel nachgewiesen haben will?

Hempel hat bei seinen Berechnungen zweierlei als bekannt und als zweifellos richtig vorausgesetzt, nämlich, was er mit seiner Rechnung eigentlich erst beweisen will, dass Salicylsäure von den Bestandtheilen der Würze nicht chemisch gebunden werde, und zweitens, dass, wenn salicylsäurehaltige Würze mit Aether geschüttelt wird, die nach dem Klären obenauf schwimmende Aetherschicht relativ ebenso viel Salicylsäure gelöst enthält, wie der von der Würze zurückgehaltene Aether. Ob diese Voraussetzung richtig ist, bleibt erst noch zu ermitteln; jedenfalls hätte Hempel, ehe er auf so zweifelhafter Grundlage sein Rechenexempel ausführte, es obgelegen, diese Vorfrage durch Versuche zu entscheiden. Dass er das unterlassen hat, beweist wiederum seine Leichtfertigkeit und Unfähigkeit, die einfachste chemische Frage experimentell zu beantworten.

Der einzige Versuch, welchen Hempel wirklich gemacht hat, um wenigstens einen Factor für seine Rechnung zu gewinnen, ist, wie schon S. 401 angegeben, ungenau. Wir haben nicht einen, sondern mehrere Versuche gleicher Art angestellt und haben Folgendes gefunden.

Wenn man 250 Ccm. Würze, die 2,5 Grm. Salicylsäure enthalten, mit 750 Ccm. Aether schüttelt, und nach dem Klären die obere klare Aetherschicht mit den S. 397 beschriebenen Apparate abhebt, so gewinnt man nicht, wie Hempel S. 1663 gefunden haben will, 675 Ccm. klaren Aether, sondern 710 Ccm., und in der Würze bleiben nicht, wie Hempel berechnet, 75 Ccm., sondern nur 40 Ccm. Aether. Jene 710 Ccm. abgehobenen Aethers hinterlassen nach dem Filtriren und Verdunsten 2,275 Grm. Salicylsäure,

woraus folgt, dass in der Würze noch 0,225 Grm. Salicylsäure gelöst sind.

Drei weitere Versuche mit 250 Ccm. 2,5 Grm. Salicylsäure gelöst enthaltender Würze, die mit 125 Ccm. Aether ausgeschüttelt ist, ergaben in annähernder Uebereinstimmung (genaue Uebereinstimmung ist selbstverständlich bei derartigen Versuchen nicht zu erzielen), dass von den 125 Ccm. Aether nicht 50 Ccm., wie Hempel berechnet hat, sondern 92 Ccm. ungelöst bleiben, und dass demnach nicht 75 Ccm., wie Hempel meint, sondern gegen 33 Ccm. Aether von der Würze zurückgehalten werden.

Hempel berechnet, dass von den 75 Ccm. angeblich in der Würze bleibenden Aether 1,5 Grm. Salicylsäure zurückbehalten werden, und dass demnach in die obenauf schwimmende klare Aetherschicht von 50 Ccm. nur 1,0 Grm. Salicylsäure gehen. Wir fanden, dass die von uns abgehobenen (nicht 50, sondern) 92 Ccm. Aether durchschnittlich 1,8 Grm. Salicylsäure gelöst enthielten.

Wir führen dies hier an, um darzuthun, wie nach jeder Richtung hin die Berechnungen Hempel's falsch sind, und um damit den Ausspruch zu rechtfertigen, dass eine arge Dreistigkeit dazu gehört, mit solcher Sudelei den Nachweis führen zu wollen, dass wir einen analytischen Fehler begangen haben. Ein Jeder, auch der umsichtigste Chemiker und der geübteste Analytiker, kann einen Irrthum, einen analytischen Fehler begehen, und Niemand würde bereiter sein, als wir, einen solchen Fehler einzugestehen, wenn wir ihn gemacht hätten, aber im vorliegenden Falle liegen Fehler, und zwar die gröbsten, nur mit Ignoranz zu entschuldigende Fehler allein auf Hempel's Seite.

Dass in der Bierwürze Stoffe enthalten sind, welche die Fähigkeit haben, mehr oder weniger Salicylsäure, je nach der Beschaffenheit der Würze, zu binden, ist keine Vermuthung, sondern von uns durch exacte Versuche bewiesen.

Leipzig, Januar 1880.

Schlussbemerkung.

Herr Hempel adressirt sich am Schlusse seiner Abhandlung an mich allein. Das veranlasst mich, ihm besonders zu antworten. — Ich übergehe den vorletzten ganz unverständlichen Satz, der dazu bestimmt ist, dem unkritischen Leser mit inhaltloser Phrase Sand in die Augen zu streuen, und will hier nur den Schlusssatz berücksichtigen, welcher so lautet:

„Die von Kolbe gefundenen Zahlen über das Bin-
„dungsvermögen der Würze stehen auf einem durchaus
„unhaltbaren Boden und die in demselben Artikel ent-
„haltenen nur beleidigenden, nicht beweisenden Worte
„über schülerhafte Versuche und Halbchemiker sind
„hiermit durch den einfachen Nachweis eines analytischen
„Fehlers beantwortet."

Man wird fragen, wer ist der Herr Hempel, welcher sich anmaasst, in solchem Tone zu reden, und welcher sich für berufen hält, Herrn Fleck gegen mich in Schutz zu nehmen, der selbst gar nichts dawider zu haben scheint, dass man ihn zu den Halbchemikern zählt? — Die chemische Welt weiss von Hrn. Hempel Nichts, als dass er ein hübsches mechanisches Talent besitzt für Construirung kleiner chemischer Apparate. Keine Experimentaluntersuchung, nicht einmal eine Doctordissertation ist von ihm veröffentlicht worden. Die einzige Leistung dieser Art, die aber keinen Anspruch darauf machen kann, als eine Untersuchung zu gelten, ist die eben kritisirte, 1875 in den Berichten der Berliner chemischen Gesellschaft aufgenommene Abhandlung: „Beitrag zur Beurtheilung der Salicylsäurefrage." Mit dieser Abhandlung stellt er sich den Chemikern als einen Mann vor von solcher Unwissenheit und Leichtfertigkeit, von solcher Unfähigkeit, die einfachsten chemischen Fragen sachgemäss und objectiv zu behandeln, und dabei von einer solchen Frechheit im Auftreten, dass er sich damit vollgültigen Anspruch darauf erworben hat, zu den Proletariern in der Chemie gezählt zu werden. H. Kolbe.

Ueber die Oxydation von Haloidsalzen;

von

Dr. Hans Schulze.

Die einfachen Versuche, deren Resultate in vorliegender Arbeit mitgetheilt sind, beziehen sich auf Oxydationen, denen die Haloidverbindungen der Metalle bei höherer Temperatur unter der Einwirkung gewisser Agentien derart unterliegen, dass Oxyde oder Oxydsalze gebildet werden, indess die Halogene sich als solche oder in Gestalt von Oxyverbindungen (Oxychloriden, Oxybromiden etc.) verflüchtigen. Die Zerlegung der Haloidsalze durch gewöhnlichen, sowie durch nascirenden Sauerstoff bildet den Gegenstand des ersten Theiles dieser Arbeit. Es reiht sich hieran die Vorführung von Reactionen, bei denen die Einwirkung des Sauerstoffs auf Haloidverbindungen durch die gleichzeitige Anwesenheit von Säureanhydriden begünstigt oder ermöglicht wird, und endlich wird die Zerlegung der Haloidsalze durch Säureanhydride bei Abwesenheit von Sauerstoff den Schluss der Arbeit bilden. Das weite Gebiet, welches der Rahmen dieses Themas umschliesst, ist keineswegs in allen seinen Theilen unbekannt, und wenn ich die neuen Thatsachen, die beim Durchforschen dieses Gebietes unschwer zu entdecken waren, mit dem bereits Bekannten zu einem Bilde gruppire, so dürfte dies verdienstlicher sein, als wenn ich mich ängstlich auf die Ergebnisse eigener Forschung beschränkte. Uebrigens erschöpft vorliegende Arbeit das gestellte Thema bei Weitem nicht vollständig, und nur in den Grundzügen sucht sie ein Bild dieser Gruppe wenig beachteter chemischer Reactionen zu entwerfen.

1. Verhalten des Sauerstoffs gegen Haloidsalze.

A. Chlormetalle und Sauerstoff.

Bekanntlich werden viele Metalloxyde durch Chlorgas in Metallchloride übergeführt, indess Sauerstoffgas entweicht.

Beispiele für die umgekehrte Reaction, nämlich für die Verwandlung von Chlormetallen in Oxyde durch Sauerstoffgas, sind nur spärlich bekannt. Zwar weiss man, dass sehr viele Chloride beim Erhitzen an der Luft eine theilweise oder vollständige Umwandlung in Oxyde erleiden, doch pflegt man anzunehmen, dass solche lediglich durch den Wasserdampf der Luft beziehentlich der Brenngase unter Entbindung von Chlorwasserstoff bewirkt werde. Die Möglichkeit einer unmittelbaren Substitution des Chlors durch freien Sauerstoff wird dabei kaum beachtet, und auch unsere grösseren Handbücher wissen von solchen Reactionen wenig zu berichten; nirgends aber sind die betreffenden, spärlich verstreuten Angaben zu einem Resultate allgemeinerer Natur verwebt. Die zahlreich vorhandenen Lücken auszufüllen, war das Ziel einer Reihe von Versuchen, auf die im Folgenden näher eingegangen werden soll.

Der Apparat, mit dessen Hilfe diese, wie die meisten, in meiner Arbeit niedergelegten Resultate gewonnen wurden, blieb bis auf gewisse, durch das verschiedene Verhalten der Haloidsalze bedingte Abweichungen derselbe. Er bestand in der Hauptsache aus einem 30—40 Cm. langen, schwer schmelzbaren Glasrohre, welches von einer Klemme getragen und durch die Flamme des Bunsen'schen Brenners an der Stelle erhitzt wurde, an welcher sich in einem Platin- oder Porcellanschiffchen die auf ihr Verhalten zu prüfende Substanz befand. War die Anwendung kräftigerer Hitze geboten, so wurde das Rohr durch eine Verpackung in Drahtnetz und Chamotte widerstandsfähiger gemacht und der einfache Brenner durch ein System von sechs Brennern ersetzt. In einzelnen, sehr hohe Temperatur verlangenden Fällen geschah die Erhitzung in einem Porcellanrohre durch Holzkohlenfeuer. In allen Fällen durchströmte wohl gereinigtes und getrocknetes Sauerstoffgas das Rohr. Schliesslich sei bemerkt, dass sehr oft schon die Erhitzung in einer beiderseits offenen $^1/_2$ Cm. weiten und 10—12 Cm. langen Glasröhre Aufschluss über das Verhalten der Haloidsalze gegen Sauerstoff (und Säureanhydride) zu geben vermag. Man hält dabei (wie bei der Röstprobe der trocknen oder Löthrohr-

Analyse) die Röhre etwas geneigt, so dass der heisse Luftstrom über die Substanz hinwegstreicht und an der oberen Oeffnung, ev. mit flüchtigen Producten beladen, entweicht.

Der Einwirkung des Sauerstoffs bei höherer Temperatur wurden folgende Chlorverbindungen unterworfen:

Kaliumchlorid. Das im Platinschiffchen zuvor geschmolzene Salz behielt unter allen Umständen seine neutrale Reaction, auch als es bei der Hellrothgluth des Holzkohlenfeuers der einstündigen Einwirkung von Sauerstoff ausgesetzt wurde. Der sehr geringe, durch Bläuung von Jodkaliumstärkepapier nachweisbare Chlorgehalt des entweichenden Gases dürfte den Antheilen des Salzes entstammen, welche in Folge von Verflüchtigung mit der glühenden Glaswandung in Berührung kamen.

Natriumchlorid verhielt sich in allen Punkten wie das angewandte Kalisalz. Dagegen entwickelte

Lithiumchlorid schon bei dunkler Rothgluth geringe Mengen von Chlor, die dem Salze unmittelbar entwichen, denn der Salzrückstand im Schiffchen reagirte nach dem Erkalten alkalisch. Die Zersetzung vollzog sich äusserst langsam, denn nach zweistündiger Dauer des Versuches ergab die titrimetrische Prüfung des Rückstandes einen Gehalt von nur 0,8 pCt. an freiem Lithion.

Bariumchlorid blieb auch nach anhaltendem starken Glühen in Sauerstoff völlig neutral.

Strontium- und Calciumchlorid wurden dagegen langsam, aber deutlich in Oxyd verwandelt, und zwar letzteres anscheinend leichter als ersteres. Mehrfache Versuche zur ungefähren Ermittelung des Grades, in welchem die Ueberführung des Chlorcalciums in Oxyd sich vollzieht, wurden derart angestellt, dass das Salz in einem Platintiegel mit Rose'schem Deckel bei der Hitze eines Rundbrenners einem lebhaften Strome getrockneten Sauerstoffs ausgesetzt, und der Chlorgehalt des Rückstandes bestimmt wurde. Um das Innere des Platintiegels vor diffundirenden Brenngasen zu schützen, war derselbe in einen gut anschliessenden Porcellantiegel eingesetzt. Es ergab sich bei Anwendung von einem Gramm Substanz, dass 5,1—8,3 pCt. des Salzes nach

einstündiger Dauer des Versuchs zerlegt worden waren. Die Schmelze war bei jedem der Versuche gelb gefärbt und hinterliess beim Behandeln mit Wasser gelbe Flocken von Platinoxyd-Kalk. Dies ist bemerkenswerth, da Aetzkalk allein Platin nicht anzugreifen vermag. Ich wage nicht zu entscheiden, ob lediglich die gleichzeitige Gegenwart eines Flussmittels — in diesem Falle des Chlorcalciums — das Entstehen jener Verbindung bedingt, oder ob das allerdings nur an der Oberfläche des Schmelzflusses entstehende Chlor irgend eine Rolle dabei spielt.

Magnesiumchlorid, welches nach einer Angabe von Gay-Lussac und Thenard[1]) durch Glühen in trockner Luft nicht zersetzbar ist, entwickelt schon bei starkem Erhitzen im offenen Porcellantiegel neben Salzsäuredämpfen auch Chlorgas, welches sich durch Geruch und Jodkaliumreaction sicher erkennen lässt. Trockner Sauerstoff dagegen entwickelt aus Magnesiumchlorid nur Chlorgas, und zwar vollzieht sich diese Reaction weit lebhafter, als bei einem der vorgenannten Haloidsalze. Immerhin ist es schwierig, irgend bedeutendere Mengen von Chlormagnesium durch trocknen Sauerstoff oder trockne atmosphärische Luft in Magnesia überzuführen. Ein Versuch, bei welchem 0,25 Grm. des völlig wasserfreien Salzes im Porcellantiegel hellroth glühend mit einem raschen, gut getrockneten Luftstrome behandelt wurde, ergab, dass nach einstündigem Glühen 58 pCt. des Salzes zerlegt worden waren. Die Umwandlung in Oxyd würde jedenfalls weit durchgreifender erfolgen, wenn der Sauerstoff nicht blos die Oberfläche des geschmolzenen Salzes berührte, sondern wenn er den Schmelzfluss selbst durchströmte — eine Bedingung, deren Verwirklichung nach Art des Bessemerprocesses vielleicht zur technischen Verarbeitung des Chlormagnesiums führen könnte.

Die Chloride des Eisens werden nach den Untersuchungen von Gay-Lussac[2]) beim Glühen im Sauerstoff oder in atmosphärischer Luft unter Chlorentwicklung in

[1]) Gmelin-Kraut, 6. Aufl. 2, 467.
[2]) Pogg. Ann. 15, 630.

Eisenoxyd übergeführt. Das Eisenchlorür verwandelt sich bei gemässigtem Luftzutritt unter Abgabe von einem Drittel seines Eisens an den Sauerstoff in sublimirendes Eisenchlorid und zurückbleibendes Eisenoxyd, wie dies die Formel

$$6\,FeCl_2 + 3O = 2\,Fe_2Cl_6 + Fe_2O_3$$

ausdrückt. Bei Anwendung von wenig Eisenchlorür gelang es mir nie, die Bildung von Chlor zu vermeiden; doch lässt sich auch andererseits das Chlorür nie oxydiren, ohne dass sich zugleich Chlorid bildet und verflüchtigt. Erhitzt man im Porcellanschiffchen befindliches Eisenchlorid im Sauerstoffstrome, so tritt Chlor schon bei kaum beginnender Glühhitze auf, doch entzieht sich der grösste Theil des Salzes durch Sublimation in das kühlere Röhrenende der Zersetzung. Verfährt man dagegen derart, dass man das Schiffchen mit Inhalt in ein bereits stark glühendes, von Sauerstoff durchströmtes Glasrohr einschiebt, so ist schon nach kurzer Zeit alles Chlor ausgetrieben, ohne dass sich ein wesentlicher Antheil des Salzes verflüchtigt. Das Schiffchen enthält dann ein lockeres schwarzes Pulver, welches unter der Lupe blättrig krystallinisch erscheint; deutliche Formen sind jedoch auch durch das Mikroskop nicht zu erkennen. Ferner ist das Product unmagnetisch und giebt einen dunkel kirschrothen Strich. Es löst sich leicht in Salzsäure, und die erhaltene Lösung ist oxydulfrei.

0,4308 Grm. der Substanz wurden in Salzsäure aufgelöst; durch Fällen mit Ammoniak und Glühen und Wägen des erhaltenen Niederschlags wurden 0,4289 Grm. Eisenoxyd erhalten. Das Product ist mithin reines Eisenoxyd.

Manganchlorür, welches nach Davy[1]) nur beim Glühen in Wasserdampf enthaltender Luft zerfällt, entwickelt schon im offenen Tiegel deutlich wahrnehmbares Chlor. Erhitzt man es im trocknen Luftstrome, so überzieht sich das geschmolzene Salz bei niedrig gehaltener Temperatur mit glänzend schwarzer Oxydrinde; bei höherer Temperatur verwandelt es sich rasch in krystallinisches Oxyd. Dasselbe ist metallisch glänzend, von eisenschwarzer Farbe und giebt

[1]) Gmelin-Kraut, 5. Aufl. 2, 647.

einen braunen Strich. Die Krystallform ist auch unter dem Mikroskop nicht deutbar. In Salzsäure löst sich das Oxyd unter Chlorentwicklung.

Sein Gehalt an MnO_2 wurde durch Einleiten des mit Chlorwasserstoff entwickelten Chlors in Jodkaliumlösung und Titrirung des ausgeschiedenen Jods mit unterschwefligsaurem Natron bestimmt. Bei zwei Versuchen ergaben je 0,409 Grm. Substanz von verschiedenen Darstellungen:

1. 0,1231 Grm. Chlor, entsprechend 36,93 pCt. MnO_2.
2. 0,1255 „ „ „ 37,65 „ „

Das erhaltene Product ist mithin Manganoxyduloxyd von der Formel Mn_3O_4, welcher 37,98 pCt. MnO_2 entsprechen.

Nickelchlorür geht nach Erdmann[1]) bei längerem, gelindem Glühen an der Luft in ein graugrünes Pulver von Nickeloxydul über. Die Umwandlung erfolgt leicht und vollständig. Das Product ist unkrystallinisch und löst sich, falls es nicht zu stark geglüht wurde, leicht in Salzsäure, wobei sich kein Chlor entwickelt.

Kobaltchlorür wird beim Glühen in trockner Luft oder in Sauerstoff in ein metallisch glänzendes, eisenschwarzes Oxyd von krystallinischer Beschaffenheit verwandelt. Diese Verbindung erscheint unter dem Mikroskop in Gestalt von über einander gereihten Octaëdern und bildet auf solche Weise Aggregate, die sich nach einer freien octaëdrischen Spitze hin verdicken. Sie ist härter als Glas, giebt ein schwarzes Pulver und löst sich in Säuren sehr schwer auf.

Beim Glühen im Wasserstoffstrome hinterliessen

1. 0,3248 Grm. des Oxyds 0,2397 Grm. Kobalt = 73,80 pCt.
2. 0,1850 „ „ „ 0,1366 „ „ = 73,85 „

Das erhaltene Oxyd ist mithin Kobaltoxyduloxyd von der Formel Co_3O_4, dessen Kobaltmenge 73,44 pCt. beträgt.

Zinkchlorid verdampft beim Glühen in trockner Luft und hinterlässt nur wenig, aber chlorfreies Zinkoxyd. Dagegen lassen sich auch grössere Mengen des Salzes oxydiren, wenn man seinen Dampf mit Sauerstoff gemischt durch ein stark glühendes Porcellanrohr leitet, welches auf eine längere Strecke hin mit Porcellanstücken gefüllt ist. Nach Be-

[1]) Jahresber. d. Chem. 1855, S. 405.

endigung des Versuches sind die Porcellanstücken mit leicht abwischbarem, chlorfreiem Zinkoxyd beschlagen.

Aluminiumchlorid giebt beim Glühen im Sauerstoffstrome Chlor ab, doch ist diese Zerlegung wenig durchgreifend.

Chromchlorid geht beim Erhitzen an der Luft unter Chlorabgabe in Chromoxyd über.[1]) Verwendet man zu dem Versuche die schönen pfirsichblüthrothen Krystallblättchen des wasserfreien Chlorids, so verwandeln sich dieselben in metallisch grün glänzendes Chromoxyd von derselben Form. Die Krystallflitter erleiden also eine Pseudomorphosirung.

Bleichlorid verliert beim Glühen im Sauerstoffstrome nur einen kleinen, aber bestimmten Theil des Chlors, indem es in Bleioxychlorid übergeht, eine Beobachtung, die wir Döbereiner[2]) verdanken. Um dessen Angaben zu controliren, wurden zwei Porcellanschiffchen mit Chlorblei beschickt und bei mässiger Glühhitze einem Sauerstoffstrome ausgesetzt. Das entweichende Gas entführte dem Rohre Bleichloriddämpfe, denen Chlorgas merkbar beigemischt war. Die Erhitzung wurde unterbrochen, als die Chlorentwicklung aufgehört hatte. Es zeigte sich, dass der Inhalt der Schiffchen geschmolzen und weiss mit einem Stich in's Gelbe war.

Bei der Analyse des Productes wurde das Blei als Sulfat bestimmt, zur Ermittelung des Chlorgehaltes aber die Substanz mit kohlensaurem Natron geschmolzen und in dem mit Salpetersäure angesäuerten wässrigen Auszug der Schmelze das Chlor durch Silberlösung ausgefällt. Dabei wurden erhalten im Inhalt des Schiffchens:

I. 81,82 pCt. Blei und 14,74 pCt. Chlor,
II. 82,50 „ „ „ 13,20 „ „

Diese Zahlen führen zu der Formel $PbCl_2 . PbO$, welche 82,63 pCt. Blei und 14,17 pCt. Chlor verlangt, und bestätigen somit Döbereiner's Angabe.

Kupferchlorür verdampft sehr leicht, wenn man es im offenen Tiegel erhitzt, doch nicht ohne sich dabei theilweise in Kupferoxyd zu verwandeln, welches die inneren Tiegelwandungen in krystallinischen, schimmernden Rinden

---

[1]) Fehling, Handw. Bd. **2**, S. 660.
[2]) Gmelin-Kraut, 6. Aufl., Bd. **3**, S. 247.

beschlägt. Man erhält das Kupferoxyd, welches selbst bei starkem Glühen geringe, aber wechselnde Mengen von Kupferchlorür zurückhält, namentlich dann deutlich krystallinisch, wenn man das Chlorür in kleinen Antheilen allmählich in einen lebhaft glühenden Porcellantiegel einträgt. Leider ist die Krystallform auch unter dem Mikroskope nicht deutbar. Die Kryställchen sind eisenschwarz, zeigen lebhaft metallglänzende Flächen und geben einen braunschwarzen Strich.

Quecksilberchlorid wird durch Sauerstoff nicht zerlegt. Ein Gemenge von Quecksilberchloriddampf und Sauerstoff gab beim Durchleiten durch ein mit Scherben gefülltes, heftig glühendes Rohr kein freies Chlor.

Silberchlorid — im Porcellanschiffchen eingeschmolzen — wurde beim Glühen im Sauerstoffgas gleichfalls nicht im Mindesten verändert.

Zinnchlorür zeigt beim Erhitzen an der Luft dasselbe Verhalten wie Eisenchlorür, indem es gemäss der Formel

$$2\,SnCl_2 + 2O = SnO_2 + SnCl_4$$

nur zum Theil in Oxyd übergeht und zugleich eine höhere Chlorverbindung bildet.[1]) Das Chlorid aber kann man mit Sauerstoff über stark glühende Porcellanscherben leiten, ohne dass es mehr als Spuren von Chlorgas abgiebt. Dagegen vermittelt erhitzter platinirter Asbest die Oxydation des Chlorids zwar nicht durchgreifend, aber doch in ganz unverkennbarer Weise. Leitet man mit Zinnchlorid beladenes Sauerstoffgas durch eine glühende Röhre, so wird kein Chlor frei. Es beginnt aber sofort Chlorgas am Austrittsende zu entweichen, wenn man einen lockeren Pfropf von platinirtem Asbest in das Rohr einschiebt. Allerdings entgehen selbst bei Anwendung einer 20 Cm. langen Asbestlage immer noch Antheile des Chlorids der Zersetzung.

Hiermit schliessen meine Versuche über die Einwirkung gewöhnlichen Sauerstoffs auf Chlormetalle ab, und ich knüpfe die Notizen an, welche in der chemischen Literatur über die Oxydation einiger anderer Chlorverbindungen zu finden sind.

---

[1]) Gmelin-Kraut, 6. Aufl., Bd. 3, S. 125.

Troost und Hautefeuille[1]) haben gezeigt, dass unter dem Einfluss der Hitze Sauerstoff einen Theil des Chlors im Siliciumchlorid vertreten kann, und dass dabei eine ganze Reihe von Oxychloriden entsteht. — Das Titanchlorür zeigt ein dem Zinnchlorür analoges Verhalten, indem es sich beim Erhitzen an der Luft unter Bildung von Chlorid theilweise in Titansäure verwandelt[2]), und eine ähnliche Zersetzung erleidet das Titansesquichlorid. — Das Pentachlorid des Wolframs verbrennt beim Erhitzen in reinem Sauerstoff zu Monoxychlorid[3]), welches bei wiederholtem Umsublimiren im Sauerstoffgas unter weiterer Abgabe von Chlor in Dioxychlorid übergeht. — Die Chloride des Molybdäns verhalten sich ganz ebenso wie die verwandten Wolframverbindungen, und das Molybdändioxychlorid wird als das letzte Oxydationsproduct genannt, welches beim Erhitzen einer Chlormolybdänverbindung im Sauerstoffgas entstehe.[4]) — Phosphorchlorid liefert nach Davy[5]) Phosphorsäure und Chlorgas, wenn man es zugleich mit Sauerstoff durch ein glühendes Rohr leitet. — Schwefelchlorür verbrennt nach Carius[6]) bei gleicher Behandlung zu schwefliger Säure, Schwefelsäureanhydrid und Chlor. — Bekannt ist ferner, dass erhitzte Porcellanscherben und Platinasbest ein Gemenge von Chlorwasserstoff und Sauerstoff in Wasserdampf und Chlorgas verwandeln.

Als mit den vorgeführten Reactionen verwandt, sei schliesslich noch der Oxydation des Chlorammoniums durch freien Sauerstoff gedacht. Diese Chlorverbindung wird leicht und vollständig oxydirt, wenn man ihre Dämpfe durch einen Luft- oder Sauerstoffstrom über eine nicht zu kurze Lage von erhitztem platinirten Asbest leitet. Die Zersetzung vollzieht sich dann nach der Gleichung:

$$NH_4Cl + 2O = 2H_2O + N + Cl.$$

Das Gesammtresultat der bisher mitgetheilten Versuche

---

[1]) Dies. Journ. [2] **4**, 298.
[2]) Compt. rend. **81**, 889.
[3]) Gmelin-Kraut, 6. Aufl. Bd. **2**, S. 108.
[4]) Daselbst S. 188.
[5]) Daselbst Bd. **1**, Abth. 2, S. 394.
[6]) Daselbst S. 401.

lässt sich in folgende Sätze zusammenfassen: Die Chloride der Alkalien, des Bariums, des Quecksilbers und des Silbers erleiden beim Glühen im Sauerstoffgas keine Veränderung, und die des Lithiums, Strontiums und Calciums nur sehr geringe Verluste an Chlor. Leichter, aber nicht völlig durchgreifend, unterliegen die Chlorverbindungen des Magnesiums, des Aluminiums und des Zinks der Einwirkung des Sauerstoffs; Chlorblei liefert ein Oxychlorid von constanter Zusammensetzung. Dagegen werden die Chloride des Eisens, Nickels, Kobalts, Mangans, Kupfers und Chroms durch Sauerstoff bei höherer Temperatur leicht in Oxyde übergeführt.

Die Energien, mit denen der Sauerstoff die Chloride oxydirt, ihrem Werthe nach zu bestimmen, ist mit unüberwindlichen Schwierigkeiten verknüpft. Die vorgeführten Zersetzungen vollziehen sich erst bei Temperaturen, welche das eine Chlorid eben zum Schmelzen, das andere bereits zum Verdampfen bringen. Die unter solchen Umständen durch gleiche Sauerstoffmengen aus gleichen Gewichten der Chloride entbundenen Chlormengen werden darum kein Maass für die Energie zu geben vermögen, mit welcher der Sauerstoff das eine oder das andere Chlorid oxydirt. Berührt doch im ersten Falle der Sauerstoff nur die Oberfläche des geschmolzenen Salzes, während im anderen Chlorid und Sauerstoff innig gemischt sind.

Doch sind die gewonnenen Thatsachen in anderen Richtungen discutirbar.

Bekanntlich werden viele Metalloxyde durch Chlorgas unter Freiwerden von Sauerstoff in Chloride umgewandelt. Das Oxyd des Silbers geht schon bei gewöhnlicher Temperatur in Chlorsilber über; Calciumoxyd bildet beim Erhitzen in Chlorgas unter lebhafter Feuerscheinung Calciumchlorid; Eisenoxyd jedoch wird durch freies Chlor nur schwierig in Eisenchlorid übergeführt. In voller Uebereinstimmung mit den hierin sich kundgebenden Affinitätsverhältnissen ist Eisenchlorid durch Sauerstoff überaus leicht zerlegbar, während Chlorcalcium beim Glühen im Sauerstoffstrome nur träge, und Chlorsilber überhaupt kein Chlor verliert. Es bedarf wohl keiner anderen Beispiele, um auf den inneren Zu-

sammenhang dieser beiden Reactionsreihen hinzuweisen, in denen uns die Erscheinung der sogenannten reciproken Affinitäten sehr anschaulich entgegentritt. Man versteht zwar im Allgemeinen unter reciproken Affinitäten solche, die sich bei verschiedenen Temperaturen in verschiedenem Sinne äussern, indess glaube ich nicht mit Unrecht diese Bezeichnung verallgemeinernd auch hier anwenden zu dürfen, wo es offenbar weniger die Temperatur- als vielmehr die Massenverhältnisse sind, welche Eintritt und Verlauf der Reaction in diesem oder in umgekehrtem Sinne bedingen. — Es sei mir endlich gestattet, auf eine Analogie zwischen jenen beiden Reactionsreihen hinzudeuten. Wenn man die Chlorüre des Eisens, des Zinns und des Titans bei Luftzutritt erhitzt, so wird — wie erwähnt — ein Theil der Verbindung oxydirt, indess das entstandene Chlor zur Bildung eines höheren Chlorids Veranlassung giebt. In ganz entsprechender Weise bildet sich bei der Einwirkung von Chlor auf solche Oxyde, die mehr Sauerstoff aufzunehmen, also höhere Oxyde zu bilden vermögen, bei Bleioxyd und Antimonoxyd, bei den Oxydulen des Eisens, des Mangans und des Zinns, neben dem Chloride zunächst ein höheres Oxyd.

Mit den bisher ermittelten Thatsachen stehen die Resultate in einigem Zusammenhange, welche H. Kunheim[1]) erhielt, als er die Chlormetalle bei höherer Temperatur der Einwirkung des Wasserdampfes unterwarf. Er fand, dass alle Chlormetalle, mit Ausnahme der Chloralkalimetalle, des Chlorbariums und Quecksilberchlorids durch Glühen im Wasserdampf zerlegt werden, und zwar fand er, dass Chlorlithium, Chlorstrontium und Chlorcalcium schwierig, Chloraluminium, Chlormagnesium und die flüchtigen Chlorverbindungen der schweren Metalle dieser Zersetzung leicht unterliegen. Die durch Sauerstoff äusserst schwer oxydirbaren Chloride der alkalischen Erden werden also auch durch Wasserdampf nur schwierig zerlegt; die flüchtigen Metallchloride unterliegen leicht der Einwirkung sowohl des Sauerstoffs, als des Wasserdampfes, und die Chlorverbindungen

[1]) Inaug.-Diss. Göttingen 1861.

der Alkalien, des Bariums und des Quecksilbers sind durch keines dieser beiden Agentien zerlegbar. Andrerseits jedoch wird Chlorcalcium durch Sauerstoff weit langsamer als durch Wasserdampf in Oxyd verwandelt; Bleichlorid wird durch letzteren leicht in Bleioxyd übergeführt, während Sauerstoff nur Oxychlorid bildet; Chlorsilber endlich wird wohl durch Wasserdampf, nicht aber durch Sauerstoff seines Chlors beraubt. Aus diesen leicht zu vermehrenden Beispielen ergiebt sich, dass Wasserdampf energischer als Sauerstoff auf Chloride einwirkt.

B. Brom- und Jodmetalle und Sauerstoff.

Von den Elementen der Halogengruppe müssen wir auf Grund zahlreicher Thatsachen dem Chlor die stärkste, dem Jod die schwächste Verwandtschaft zu den Metallen zuerkennen; wir dürfen darum mit Bestimmtheit erwarten, dass die Jodide der Einwirkung des freien Sauerstoffs leichter unterliegen werden, als die Chloride, und dass die Brommetalle wie bei vielen anderen Reactionen auch in ihrem Verhalten zu Sauerstoff eine Mittelstellung zwischen den Chloriden und den Jodiden einnehmen werden. Die chemischen Handbücher bieten bezüglich der Einwirkung des Sauerstoffs auf die Brom- und Jodmetalle eine so reiche Fülle von Angaben, dass es nur in vereinzelten Fällen nothwendig erschien, durch eigenes Experiment eine vorhandene Lücke auszufüllen oder eine unbestimmt gehaltene Notiz zu controliren. Nur wenn ein Interesse besonderer Art vorliegt, werde ich in nachfolgender Zusammenstellung genaueren Literaturnachweis liefern.

Kaliumbromid bleibt nach Stas' Ermittelungen beim Schmelzen völlig neutral, verhält sich also wie das Chlorid. Auch ich vermochte durch lebhaftes Glühen des Salzes im Sauerstoffstrome keine alkalische Reaction hervorzurufen. Anders verhält sich das Jodid, welches nach Petterson[1]) beim Schmelzen an der Luft Jod verliert. In der That

[1]) Zeitschr. anal. Chem. **9**, 362.

wurde neutral reagirendes Jodkalium alkalisch, als es in gut getrocknetem Sauerstoffstrome geschmolzen wurde. Das Entweichen von Jod beim Operiren in der Glasröhre ist noch kein Beweis für das Eintreten der Reaction, da das Salz dem Schiffchen in beträchtlicher Menge entführt wird und durch Einwirkung des glühenden Glases Zersetzung erleidet. Während bei Anwendung von 1 Grm. Jodkalium 0,0085 Grm. Jod frei wurden, genügten zum Neutralisiren des ca. 0,6 Grm. betragenden Rückstandes 1—2 Tropfen einer Zehntel-Normalschwefelsäure.

Natriumbromid bleibt beim Glühen im Sauerstoffstrome neutral, während das Jodid etwas Jod verliert, sich also wie das Kaliumsalz verhält.

Bariumbromid verlor im Sauerstoffstrome geringe Mengen von Brom; das Jodid aber giebt bei anhaltendem Glühen bei Luftzutritt alles Jod ab, indem es in Bariumoxyd übergeht.

Strontium- und Calciumbromid werden beim Schmelzen an der Luft unter Abgabe von Brom theilweise zersetzt, während die Jodide beim Glühen im Luftstrome in reine Oxyde übergehen.

Magnesiumbromid wird durch freien Sauerstoff überaus leicht und durchgreifend oxydirt; das Jodid, welches nur wasserhaltig bekannt ist, wird beim Erhitzen seiner Krystalle unter Verlust von Jodwasserstoff zu reiner Magnesia.

Eisenbromür giebt, bei Luftzutritt geglüht, sublimirendes Bromid und hinterlässt Eisenoxyd; es verhält sich demnach dem Chlorid vollkommen analog. Eisenbromid aber wird nach meinen Versuchen vollständig in Eisenoxyd umgewandelt, wenn man seine Dämpfe mit Sauerstoffgas über glühende Porcellanscherben leitet. Ebenso wird Eisenjodür durch Sauerstoff in Oxyd übergeführt.

Manganbromür und -jodür geben beim Glühen im Sauerstoff Brom und Jod vollständig ab und hinterlassen Oxyduloxyd.

Nickelbromür zerfällt bei starkem Rothglühen an der Luft in Brom und Nickeloxydul. Vom Nickeljodür berichtet Erdmann, dass es, bei Luftzutritt sublimirt, etwas Oxydul

zurücklasse. An einer durchgreifenden Oxydation der Verbindung durch Sauerstoff ist wohl nicht zu zweifeln.

Kobaltbromür und -jodür, über welche keine Angaben vorlagen, liessen sich beim Glühen unter Luftzutritt leicht und vollständig zersetzen.

Zinkbromür ist in Bezug auf sein Verhalten ebenfalls noch nicht untersucht; dem an der Luft verdampfenden Salze ist stets Brom beigemischt, und im Tiegel hinterbleibt etwas bromfreies Zinkoxyd. Das Jodzink zersetzt sich beim Erhitzen an der Luft in Zinkoxyd und Joddampf.

Aluminiumbromid und -jodid werden durch Sauerstoff überaus leicht oxydirt. Letzteres brennt beim Erhitzen an der Luft unter Abgabe von Jod, wobei der Rand des Gefässes mit Thonerde beschlägt.[1]) Das Bromaluminium aber entzündet sich im trocknen Sauerstoff bei schwacher Rothgluth und verbrennt unter Entweichen von Brom mit Flamme zu Thonerde.[2])

Chrombromid verwandelt sich, an der Luft erhitzt, in grünes Oxyd; eine Jodverbindung des Chroms ist in festem Zustande nicht bekannt.

Bleibromid giebt beim Schmelzen im Sauerstoff Oxybromid, und Bleijodid hinterlässt Bleioxyd mit geringem Jodgehalte.

Kupferbromür und -jodür verlieren beim Erhitzen in trockner Luft Brom und Jod und hinterlassen reines Oxyd.

Quecksilberbromid und -jodid werden durch Sauerstoff nicht zersetzt.

Silberbromid und -jodid, die bei starker Glühhitze einem Sauerstoffstrome ausgesetzt wurden, erlitten keine Veränderung.

Zinnbromür verhält sich dem Chlorür analog, indem es beim Erhitzen an der Luft Zinnbromid entwickelt und Zinnoxyd zurücklässt; in ganz entsprechender Reaction giebt das Jodür bei gleicher Behandlung ein Sublimat von Zinnjodid und als Rückstand Zinnoxyd.

---

[1]) Weber, Gmelin-Kraut 6. Aufl., Bd. 2, Abth. 1, S. 641.
[2]) Berthelot, Compt. rend. 86, 787.

Ueber die Zerlegung einiger anderer Brom- und Jodverbindungen seien — soweit Angaben über dieselben vorhanden — folgende Notizen beigefügt. — Das Jodid des Wolframs giebt beim Erhitzen Jod und Wolframsäure, indess die Wolframbromide in Analogie mit den Chloriden als letztes Oxydationsproduct Dioxybromid liefern. — Vanadintribromid wird bei gelindem Erhitzen an trockner Luft zu Sesquioxyd; über die Jod- und Chlorverbindungen des Vanadiums fehlen bezügliche Angaben. Bemerkenswerth ist, dass Jodwasserstoff, gemengt mit Sauerstoff durch eine glühende Porcellanröhre geleitet, Wasser und Jod liefert[1]), während Bromwasserstoff nach Balard's Untersuchung bei gleicher Behandlung keine Zersetzung erleidet.[2]) Letztere Angabe ist um so auffälliger, als bekanntlich Chlorwasserstoff unter gleichen Umständen leicht zersetzt wird.

Es scheint überflüssig, aus den gedrängt gegebenen Thatsachen diejenigen herauszugreifen, welche am klarsten die Verschiedenheit des Verhaltens des Sauerstoffs gegen die Chloride, Bromide und Jodide zeigen; ohne Weiteres ergiebt sich fast Punkt für Punkt, dass die Brom- und Jodverbindungen weit leichter zerlegbar sind als die Chloride, und dass die Jodmetalle wiederum mit grösserer Energie in Oxyde übergeführt werden, als die entsprechenden Bromverbindungen.

C. Fluormetalle und Sauerstoff.

Das Verhalten einzelner Fluormetalle gegen Sauerstoff und sauerstoffreiche Verbindungen ist mehrfach der Gegenstand von Untersuchungen gewesen, bei welchen man das Fluor zu isoliren beabsichtigte. Vor Allem hat Fremy[3]) bei seinen umfänglichen Arbeiten über die Fluoride auch die Einwirkung des Sauerstoffs auf die Fluorverbindungen der Metalle studirt. Leider berichtet er nur vom Ver-

[1]) Gay-Lussac, Gmelin-Kraut 6. Aufl., Bd. 1, Abth. 2, S. 307.
[2]) Das. S. 331.
[3]) Ann. ch. phys. [3] 47, 1 u. f.

halten des Fluorcalciums und des Fluorbleies in ausführlicher Weise. Er beobachtete, dass der Sauerstoff in einem Platinrohre befindliches Fluorcalcium bei hoher Temperatur zerlegte, und dass sich dabei ein Gas entwickelte, welches Glas stark angriff und ihm Fluor zu sein schien. Bleifluorid verdampfte bei Fremy's Versuchen, ohne unter dem Einflusse des Sauerstoffs irgend welche Zersetzung zu erleiden. Schliesslich liegt noch eine Angabe Gore's[1]) vor, welchem es auch bei Anwendung von Rothgluth nicht gelang, Fluorsilber durch Sauerstoff zu zerlegen.

Für eigene Untersuchungen in dieser Richtung wählte ich die Fluorverbindungen des Natriums, des Calciums und des Magnesiums, das Eisenfluorür und das Nickelfluorür. Diese Salze wurden in völlig wasserfreiem Zustande im Platinschiffchen erhitzt, welches in einem von Sauerstoff durchströmten, schwer schmelzbarem Glasrohre sich befand. Das Glas war gut getrocknet, und die Erhitzung geschah durch ein System von sechs neben einander stehenden Bunsen'schen Brennern. Das Resultat war ein durchaus negatives; in keinem Falle entführte der Sauerstoff Gase sauren Charakters, nie zeigte sich das Glasrohr angegriffen und trüb geätzt, und stets war das Gewicht der angewendeten Fluorverbindung unverändert geblieben. Der Versuch wurde mit dem Fluorcalcium und dem Eisenfluorür bei der Temperatur des Holzkohlenfeuers und mit Verwendung eines Porcellanrohres wiederholt. Auch hierbei blieben die Fluoride völlig intact. Vom Eisenchlorür berichtet auch Berzelius, dass es wasserfrei beim Glühen in trockner Luft keine Zersetzung erleide, dagegen widerspricht Fremy's oben citirte Beobachtung dem bezüglich des Fluorcalciums gewonnenen negativen Resultate.

Fremy führte seine Versuche in einem Platinrohr aus, welches unvermittelt im Feuer lag, und ich war bestrebt, den Versuch mit Fluorcalcium unter wenigstens annähernden Umständen zu wiederholen. Es stand mir allerdings nur ein Rohr von solcher Kürze zur Verfügung, dass ein Einlegen

[1]) Gmelin-Kraut 6. Aufl., Bd. 1, Abth. 2, S. 439.

dasselben in Holzkohlenfeuer unthunlich war; ich musste darum mit dem Bunsen'schen Brenner erhitzen. In der That entwichen schon bei gelindem Glühen sauer reagirende Dämpfe, in spärlicher Menge aber stetig, dem Platinrohre, und das Calciumfluorid reagirte nach dem Erkalten alkalisch. Die Vermuthung, dass wohl den Brenngasen entstammender Wasserdampf oder andere Wasserstoffverbindungen diffundirend den Weg durch das glühende Platin in das Innere des Rohres hierbei finden, und die Zersetzung des Fluorides unter Bildung von Oxyd und von Fluorwasserstoff bewirken möchten, bestätigte sich durch folgende weitere Versuche. Das Platinrohr wurde in ein ziemlich gut anschliessendes Porcellanrohr von entsprechender Länge eingelegt, und der noch vorhandene unbeträchtliche Zwischenraum mit gebrannter Magnesia ausgefüllt. Als nun das Fluorcalcium in diesem Rohre mit Sauerstoff behandelt wurde, reagirte das austretende Gas völlig neutral, und das erkaltete Fluorid zeigte keine Veränderung. Bei Weglassung der schützenden Umhüllung wurden dagegen stets saure Dämpfe erhalten, und das erkaltete Salz zeigte ausnahmslos alkalische Reaction. Fluorcalcium, welches im verschlossenen Platintiegel über dem Gasbrenner erhitzt wurde, reagirte schon nach kurzem Glühen stark alkalisch; bei gleichzeitiger Anwendung eines Sauerstoffstromes wurde hierbei der Tiegel stark angegriffen — eine Erscheinung, die der beim Chlorcalcium beobachteten vollkommen entspricht, und die Fremy zum Abbrechen seiner Versuche zwang, nachdem er denselben drei Rohre geopfert. Dagegen war durchaus keine Zersetzung bemerkbar, als der Platintiegel in einen Porcellantiegel eingesetzt, und das Fluorcalcium bei Gebläsetemperatur mit einem Strome von Sauerstoffgas behandelt wurde.

Das Fluorcalcium wird also eben so wenig wie die Fluorverbindungen des Natriums, des Magnesiums, des Eisens und des Nickels durch Sauerstoff zerlegt, und die dem widersprechende Beobachtung Fremy's, welche auch in die chemischen Lehrbücher Eingang gefunden hat, beruht auf einem Irrthum.

D. Verhalten von nascirendem Sauerstoff gegen Haloidsalze.

Neben dem elektrolytisch entbundenen Sauerstoff, dem Ozon und dem Wasserstoffsuperoxyd stehen namentlich die chlorsauren und die salpetersauren Salze als bequeme Quellen energisch wirkenden, nascirenden Sauerstoffs zur Verfügung. Das chlorsaure Kali erschien für den vorliegenden Fall, in dem es sich darum handelt, Haloidsalze in einer bei Anwendung freien Sauerstoffs beobachteten, aber kräftigeren und durchgreifenderen Weise durch dasselbe Agens im Momente seines Freiwerdens zu zerlegen, besonders geeignet, weil seine Zersetzung beim Erhitzen in glatter Reaction verläuft, und weil der entbundene Sauerstoff bei höheren Temperaturgraden zur Einwirkung gelangt, die Bedingung für energische Oxydationen mithin doppelt günstig ist. Die erste Beobachtung in dieser Richtung wurde mit trocknem Chlorkobalt gemacht. Ein Bröckchen des cohärenten Kobaltsalzes wurde auf die Oberfläche von geschmolzenem und spärlich Sauerstoff entwickelnden chlorsaurem Kali aufgeworfen, und es zeigte sich denn die überraschende Erscheinung, dass das Chlorid unter schwachem Erglühen und unter Zischen zersetzt wurde, dass Chlorgas dem Tiegel entwich, und dass sich schwarzes Kobaltoxyd dem chlorsauren Salze beimengte, wodurch dieses in lebhaftes Schäumen in Folge beschleunigter Sauerstoffentwicklung gerieth. Diese Oxydation vollzog sich auch dann in derselben Weise, wenn das chlorsaure Kali eben nur zum Schmelzen erhitzt wurde, so dass vor dem Eintragen des Chlorkobalts noch kein Freiwerden von Sauerstoff zu bemerken war. Das entstehende Oxyd ist das höchste, welches wir vom Kobalt mit Sicherheit kennen, nämlich Kobaltsesquioxyd.

Die durch Reduction im Wasserstoffstrome ausgeführte Analyse des braunschwarzen Productes ergab

aus 0,3201 Grm. des Oxyds 0,2274 Grm. Kobalt oder 71,03 pCt. Co,
„ 0,3608 „ „ „ 0,2268 „ „ „ 70,85 „ „

während die Berechnung aus der Formel Co_2O_3 71,08 pCt. Co ergiebt.

Ich habe mich davon überzeugt, dass überchlorsaures

Kali und die chlorsauren Salze des Natriums, des Bariums und des Strontiums in ganz gleicher Weise eine lebhafte Oxydation des Kobaltchlorürs bewirken, wenn dieses Salz auf den Schmelzfluss jener Sauerstoff entwickelnden Verbindungen aufgeworfen wird, oder wenn man das Kobaltsalz im Gemenge mit denselben erhitzt. Diese Resultate waren nach dem vorangegangenen Versuche mit schmelzendem chlorsauren Kali kaum anders zu erwarten; und wie ebenfalls leicht vorauszusehen, lässt sich eine grosse Anzahl von Chlor-, Brom- und Jodverbindungen der Metalle durch den aus chlorsauren Salzen entwickelten Sauerstoff unter Entbindung der betreffenden Halogene oxydiren. Diese Zersetzungen lassen sich sehr bequem derart beobachten, dass man in einem Reagenscylinder, der übrigens hierbei nur selten Schaden leidet, etwas chlorsaures Kali zum Schmelzen bringt, und die trocknen Haloidverbindungen am besten in cohärenten Stückchen einträgt. Die Lebhaftigkeit der eintretenden Oxydation, welche bei vielen Salzen sich ebenfalls bis zum Erglühen steigert, lässt sich auf diese Weise ebenso sicher beobachten, als das Entweichen der frei werdenden Halogene.

Während nun beim Zersetzen des chlorsauren Kalis durch gelindes Erhitzen im Reagenzcylinder chlorfreier Sauerstoff entweicht, lassen sich durch die Jodkaliumstärkereaction stets geringe Mengen Chlor nachweisen, wenn man ein Gemenge von chlorsaurem Kali mit Chlornatrium zum Schmelzen erhitzt. Offenbar oxydirt der Sauerstoff im Entstehungsmomente eine kleine Menge Chlornatrium unter Bildung von freiem Natron und Austreibung von Chlor. Auch Lithiumchlorid wird durch nascirenden Sauerstoff in geringem Grade zerlegt. Chlorbarium verliert beim Schmelzen mit chlorsaurem Kali ebenfalls bemerkbare Mengen von Chlor, während die aus den Chloriden des Strontiums und des Calciums entwickelten Chlorantheile schon beträchtlicher sind. Diese Chlormengen wurden quantitativ ermittelt, doch sollen die Resultate an einem anderen Orte dieser Arbeit mitgetheilt werden. Magnesiumchlorid, welches sich weit leichter als die vorgenannten Chloride durch freien Sauerstoff oxydiren lässt,

wird durch schmelzendes chlorsaures Kali leicht und vollständig entchlort und in Magnesia übergeführt. In beinahe heftig zu nennender Reaction werden Eisenchlorür und Eisenchlorid in Oxyd verwandelt, während Manganchlorür bei möglichst niedrig gehaltener Temperatur reines Superoxyd, meist aber mit geringerem Sauerstoffgehalte begabte und als Gemenge von Oxyduloxyd mit Superoxyd anzusehende Rückstände liefert. Nickelchlorür wird beim Schmelzen mit chlorsaurem Kali zu schwarzem Nickeloxyd.

Beim Reduciren im Wasserstoffstrome lieferten
0,5280 Grm. der Substanz 0,3722 Grm. Nickel oder 70,69 pCt.,
während die Formel Ni_2O_3 71,08 pCt. Ni verlangt.

Wasserfreies Chlorzink entwickelt beim Eintragen in den Sauerstoff entwickelnden Schmelzfluss stürmisch Chlorgas und verwandelt sich in Zinkoxyd. Aluminiumchlorid wird ebenso lebhaft oxydirt, während Chromchlorid noch energischer sich zersetzt, indem es Chlor verliert und die Schmelze unter Bildung von chromsaurem Kali gelb färbt. In letzterem Falle entstammt das frei werdende Chlor zum Theil dem Kaliumsalze; es kommt hier eine zweite Reaction in Frage, die mit einer Anzahl verwandter Zersetzungen Gegenstand eines späteren Kapitels sein wird. Bleichlorid wird durch schmelzendes chlorsaures Kali rasch und unter Chlorverlust in Bleisuperoxyd übergeführt, indess Wismuthchlorid ebenso wie das Oxychlorid Wismuthoxyd liefern. Das Chlorür und das Chlorid des Kupfers werden ebenfalls mit Leichtigkeit oxydirt, und Kryställchen von Atakamit verlieren im schmelzenden chlorsauren Kali, oft unter Erglühen, alles Chlor. Zinnchlorür — eine bereits bekannte Reaction — liefert Oxyd, während Zinnchlorid entweicht. Dass auch letzteres durch nascirenden Sauerstoff oxydirt wird, wurde durch folgenden Versuch bewiesen. Ein Glasrohr war in seiner Mitte knieförmig nach unten gebogen, und in diesem Knie wurde soviel chlorsaures Kali zum Schmelzen erhitzt, dass das geschmolzene Salz die Röhre abschloss. Ein Kohlensäurestrom führte hierauf die Dämpfe des Zinnchlorids aus einem gelinde erwärmten Kölbchen durch das Rohr und das Sauerstoff entwickelnde Salz hindurch. Die sofort ein-

tretende Chlorentwicklung bewies auf das Bestimmteste die erwartete Zersetzung des Chlorids. Aus Chlorsilber und Chlorquecksilber vermag das chlorsaure Kali kein Chlor frei zu machen. Dagegen werden feste Salmiakstückchen mit explosionsartiger Heftigkeit zersetzt.

Ich habe darauf verzichtet, das Verhalten anderer als der erwähnten Chlorverbindungen gegen nascirenden Sauerstoff zu untersuchen, da die zu erzielenden Resultate sich sehr bestimmt voraussagen lassen. Die Einwirkung des chlorsauren Kalis auf die verdampfbaren Haloidverbindungen der Nichtmetalle würde sich leicht in ähnlichem Arrangement studiren lassen, wie solches bei der Prüfung des Zinnchlorids zur Anwendung kam.

Die Oxydation der Chloride durch den aus chlorsaurem Kali entwickelten, im status nascendi befindlichen Sauerstoff ist nach alledem bei Weitem energischer und durchgreifender als die, welche gewöhnlicher Sauerstoff in höheren Temperaturen zu bewirken im Stande ist. Neben der hohen Activität, welche im status nascendi liegt, bedingt noch der Umstand eine Steigerung der Zersetzungsenergie, dass im Schmelzfluss die Haloidverbindungen mit einem jeden ihrer Theilchen der Sauerstoffquelle innigst nahe kommen, während beim Glühen derselben im Sauerstoffstrome meist nur kleine Antheile des Salzes vom Gase getroffen werden.

Die besprochenen Oxydationserscheinungen stehen mit dem abweichenden Verhalten, welches die chlorsauren Salze der Metalle beim Erhitzen zeigen, in engem Zusammenhange. Bekanntlich werden alle chlorsauren Salze bei erhöhter Temperatur unter Abgabe von Sauerstoff zerlegt, und zwar hinterlassen sie dabei reines oder alkalisch reagirendes Chlormetall, oder sie liefern reine Oxyde, die unter Umständen mit noch unzerlegtem Chlorid gemengt sind. In der Arbeit Wächter's über chlorsaure Salze[1]) ist dieses beim Glühen hervortretende Verhalten eingehend beachtet worden, und es seien die bezüglichen Angaben im Folgenden kurz zusammengefasst. Chlorsaures Natron hinterlässt beim Glühen

[1]) Dies. Journ. 30, 321.

alkalisch reagirendes Chlornatrium, und auch das Lithiumsalz verliert beim Erhitzen Chlor. Chlorsaures Ammoniak zerfällt bei 102° plötzlich unter Bildung von Wasser, Stickstoff, Chlor, Sauerstoff, Chlorwasserstoff und Chlorammonium. Das Bariumsalz giebt neben dem Sauerstoff eine Spur Chlor ab, und zwar lieferten 1,7250 Grm. des wasserfreien Salzes 0,0030 Grm. Chlor. Strontium- und Calciumsalz verlieren beim Glühen gleichfalls geringe Mengen von Chlor, während chlorsaure Magnesia ein Gemenge von Chlormagnesium und Magnesia, bei raschem Erhitzen aber reine Magnesia hinterlässt. Das Zinksalz liefert Zinkoxyd, das Kobaltsalz Sesquioxyd und das Nickelsalz ein Gemenge von Sesquioxyd mit Chlorür. Chlorsaures Kupfer giebt einen Rückstand von Kupferoxyd, das Bleisalz aber ein Gemenge von Superoxyd mit Bleichlorid, welches bei weiterem Erhitzen unter Sauerstoffabgabe in gelbes, basisches Chlorblei von constanter Zusammensetzung verwandelt wird. Dem aus chlorsaurem Silber entbundenen Sauerstoffe ist eine Spur Chlorgas beigemengt, und bei raschem Erhitzen des Quecksilberoxydulsalzes befindet sich ebenfalls Chlorgas unter den Producten der Zersetzung.

Es verlieren also vornehmlich die chlorsauren Salze derjenigen Metalle Chlor und liefern dabei Oxyde, deren Chloride durch nascirenden Sauerstoff am leichtesten oxydirt werden. In der That ist es ja auch nascirender Sauerstoff, welcher sich bei der Spaltung, die das Molekül eines chlorsauren Salzes durch Wärmezufuhr erleidet, des Metalls bemächtigt. Dies gelingt dem Sauerstoff um so leichter und vollständiger, je mehr seine Affinität die des Chlors zum Metalle übertrifft. Bei der Einwirkung des aus chlorsaurem Kali entwickelten nascirenden Sauerstoffs auf Chlormetalle bedingen aber dieselben Verwandtschaftsverhältnisse Eintritt und Verlauf der Reaction.

Ich habe einige Versuche angestellt, um zu ermitteln, ob die aus den chlorsauren Salzen des Natriums, des Bariums und des Strontiums beim Erhitzen frei werdenden Chlormengen denjenigen entsprechen, welche beim Schmelzen der Chloride dieser Metalle mit chlorsaurem Kali entwickelt

werden. Die chlorsauren Salze, wie die Gemenge wurden zu dem Zwecke in Porcellanschiffchen innerhalb eines Glasrohres gelinde erhitzt, und ein langsamer Kohlensäurestrom führte die flüchtigen Producte durch Jodkaliumlösung. Nach beendeter Zersetzung wurde das ausgeschiedene Jod durch unterschwefligsaures Natron bestimmt. Bei der Zerlegung der chlorsauren Salze lieferten:

1 Grm.	$KClO_3$	0,0000	Grm.	Chlor,	
1 „	$NaClO_3$	0,0033	und 0,0039	Grm.	Chlor,
1 „	$BaCl_2O_6$	0,0028	„ 0,0021	„	„
1 „	$SrCl_2O_6$	0,0067	„ 0,0075	„	„

Die Mischungen der Chloride mit chlorsaurem Kali wurden in der Weise hergestellt, dass in denselben das Verhältniss zwischen den Chlor- und den Sauerstoffmengen dasselbe war, wie in den chlorsauren Salzen der betreffenden Metalle. Es wurden demgemäss gemischt:

1 Mol. $NaCl$ mit 1 Mol. $KClO_3$,
1 „ $BaCl_2$ „ 2 „ $KClO_3$,
1 „ $SrCl_2$ „ 2 „ $KClO_3$,

und die Mischungen in solcher Menge angewendet, dass die Quantität der bei der Zersetzung gegenwärtigen Metalle Natrium, Barium und Strontium (und in Folge dessen auch die mit ihnen verbundenen Chlor- und die Sauerstoffmengen) dieselbe war, wie die bei der Zerlegung von einem Gramm der entsprechenden chlorsauren Salze in's Spiel kommende. Unter diesen Umständen lieferte:

Chlornatrium	0,0039	Grm. Chlor.
Chlorbarium	0,0032	„ „
Chlorstrontium	0,0062	„ „

Die leidlich gute Uebereinstimmung dieser mit den obigen Zahlen dürfte als Beleg für den gesetzmässigen Zusammenhang gelten, der zwischen dem Verhalten der chlorsauren Salze beim Erhitzen und dem der Chloride beim Behandeln mit schmelzendem chlorsaurem Kali besteht.

Die Brom- und Jodverbindungen der Metalle werden noch leichter als die Chlormetalle durch chlorsaures Kali oxydirt. Die Zersetzung der leicht zerlegbaren Jodide pflegt

sehr energisch zu verlaufen, und vielleicht lässt sich die eine oder die andere dieser Reactionen zu einem Vorlesungsexperiment verwerthen. Beispielsweise würde bei Anwendung des Kupferjodürs das unter Zischen erfolgende Ausstossen der Joddämpfe und der Uebergang des weissen Salzes in schwarzes Oxyd ein gutes Reactionsbild geben; dazu kommt, dass sich der Versuch ohne umständliche Vorbereitung und leicht und sicher ausführen lässt. — Die Leichtigkeit, mit der Jodmetalle durch nascirenden Sauerstoff oxydirt werden, spiegelt sich in dem Verhalten der jodsauren Salze beim Erhitzen wieder. Während chlorsaures Natron und chlorsaurer Baryt nur geringe Mengen Chlor verlieren, wenn man sie durch Glühen zersetzt, geben die analogen jodsauren Verbindungen neben Sauerstoff reichliche Mengen von Jod ab und hinterlassen Rückstände, die jod- und sauerstoffhaltig sind. Rammelsberg[1]) hält es für wahrscheinlich, dass der bei mässigem Glühen von jodsaurem Natron bleibende Rückstand aus Jodmetall und dem Hyperoxyd Na_2O_3 bestehe, und betrachtet in analoger Weise den Glührückstand des jodsauren Baryts als ein Gemenge von Jodbarium mit dem für sich nicht bekannten Hyperoxyd BaO_3. Es bedarf wohl keiner eingehenden Darlegung, dass das Verhalten anderer jodsaurer Salze dem eben geschilderten des Natrium- und des Bariumsalzes entspricht, und dass die Zersetzung der bromsauren Salze in einer Weise sich vollzieht, wie sie ihnen bei der Mittelstellung zwischen den chlorsauren und den jodsauren Verbindungen zukommt.

Es war beobachtet worden, dass Chromchlorid beim Schmelzen mit chlorsaurem Kali sehr lebhaft Chlor entwickelt, und dass zum Schlusse alles Chrom als einfach chromsaures Kali im Schmelzflusse vorhanden ist. Die gemäss der Formel

$$Cr_2Cl_6 + 4KClO_3 = 2K_2CrO_4 + 4O + 10Cl$$

sich vollziehende Reaction verläuft in zwei Phasen, deren erste die Oxydation des Chlorids zu Chromsäureanhydrid,

[1]) Pogg. Ann. **137**, 305.

und deren zweite die Einwirkung dieses Anhydrids auf chlorsaures Kali unter Bildung von Chromat und Entwicklung von Chlor umfasst. Die zweite Reactionsphase kann in zweifachem Sinne aufgefasst werden, und zwar:

a) als directe Austreibung von Chlorsäureanhydrid, welches sofort in Sauerstoff und Chlor zerfällt, oder

b) als momentane Oxydation des aus dem chlorsauren Salze gebildeten Chlorkaliums durch den gleichzeitig entstehenden Sauerstoff unter dem Einflusse der in ihren Salzen feuerbeständigen Chromsäure.

Erstere Auffassung erscheint ungezwungener, doch lassen sich gegen letztgenannte keine wesentlichen Einwände erheben, zumal wenn man bedenkt, dass das direct nicht oxydirbare Chlorkalium bei Gegenwart von Sauerstoffgas unter dem Einflusse vieler Säureanhydride recht lebhaft und unter Chlorentbindung in ein Oxysalz übergeführt wird (s. nächsten Abschnitt). Das Verhalten des Chromsäureanhydrids gegen chlorsaures Kali ist nun kein alleinstehendes, denn es vermögen auch andere Anhydride das schmelzende Chlorat zu zerlegen. Die Reaction vollzieht sich unter Entweichen von Chlorgas in den meisten Fällen sehr energisch und durchgreifend und erfordert zu ihrer Einleitung nur die Temperatur, welche zur Zerlegung des chlorsauren Kalis erforderlich ist.

Wie Chromsäureanhydrid, so entwickelt auch Chromoxyd[1]), jedenfalls nach vorhergegangener Oxydation zu jenem, mit Heftigkeit Chlor unter Bildung von chromsaurem Salz; dichromsaures Kali aber wird durch chlorsaures Kali unter Chlorentbindung in einfach-chromsaures Salz übergeführt. Thonerde wirkt gleichfalls lebhaft auf chlorsaures Kali ein und bildet unlösliches Aluminat. Minder kräftig ist die Reaction bei Anwendung von Zinn- und von Titansäureanhydrid, während wasserfreie Borsäure etwas lebhafter als diese beiden Chlor entwickelt. Aus Wasserglas abgeschiedene Kieselsäure bildet in analoger Reaction unter Entbindung von Chlorgas geringe Mengen kieselsauren Salzes. Beim Erhitzen

[1]) Gmelin-Kraut, 5. Aufl., Bd. **2**, S. 548.

von Wolframsäure mit überschüssigem chlorsaurem Salze wird stürmisch Chlor in Freiheit gesetzt; die erkaltete Schmelze löst sich vollständig in Wasser, und die erhaltene Lösung wird durch Säuren unter Abscheidung von Wolframsäurehydrat zersetzt. Molybdänsäure liefert unter gleich lebhafter Reaction lösliches molybdänsaures Alkali. Schwefelsäureanhydrid und schweflige Säure werden von schmelzendem chlorsauren Kali verschluckt; es entweicht dafür Chlor, und in der Schmelze bildet sich schwefelsaures Salz. Arsenige Säure entwickelt ebenfalls Chlor und liefert arsensaures Kali. Bekanntlich giebt auch Arsen beim Verpuffen mit chlorsaurem Kali arsensaures Salz; es konnte leicht nachgewiesen werden, dass hierbei gleichfalls Chlor entsteht. Wirft man Schwefel in kleinen Partieen auf schmelzendes chlorsaures Salz, so wird er unter Zischen oxydirt, und man vermag schon durch den Geruch mit Leichtigkeit wahrzunehmen, dass der entweichenden schwefligen Säure Chlorgas beigemengt ist. Bei der Einwirkung von chlorsaurem Kali auf Arsen und auf Schwefel wird offenbar zunächst ein Oxyd gebildet, welches nun weiter in analoger Weise zersetzend wirkt, wie fertig in die Reaction eingeführte Säureanhydride. Endlich habe ich mich durch sorgfältige und wiederholte Versuche überzeugt, dass auch die Kohlensäure (als solche angewendet oder aus aschefreier Zuckerkohle bei der Reaction gebildet) geringe Mengen von Chlor aus chlorsaurem Kali frei zu machen und kohlensaures Salz zu bilden im Stande ist.

2. Verhalten des Sauerstoffs gegen Haloidsalze bei Gegenwart von Säureanhydriden.

A. Gegen Jodmetalle.

Dasselbe ist wohl nur in den Fällen interessant und des eingehenderen Studiums werth, wo das in Frage kommende Jodid nicht schon durch Sauerstoff allein oxydirt wird. Jodkalium, welches durch reinen Sauerstoff nur sehr wenig zersetzt wird, erfährt meist eine durchgreifende Zerlegung, wenn zugleich Säureanhydride vorhanden sind. Wir verdanken

die Kenntniss dieser Gruppe völlig analoger Reactionen Schönbein[1]), welcher die Einwirkung von wasserfreier Arsensäure und Antimonsäure, von Chromsäure (und Kaliumbichromat), Molybdänsäure, Wolframsäure, Vanadinsäure und Zinnsäure, von Titansäure, Uranoxyd, Phosphorsäureglas, ferner von Kieselsäure und von Borsäure auf Jodkalium untersuchte, indem er trockne Gemenge von Jodkalium und den wasserfreien Säuren erhitzte. Die bei Anwendung von Kiesel- nnd von Borsäure hierbei sich vollziehende Reaction beschreibt er in folgender Weise: „Kieselsäure und Borsäure bestimmen in Berührung mit Kaliumjodid und Sauerstoff bei höherer Temperatur den letzteren, sich mit dem Kalium des Jodsalzes zu verbinden, um ein Silicat oder Borat zu bilden; wie umgekehrt freies Kali in Berührung mit Mangan oder Chrom und Sauerstoffgas die Umwandlung dieser Metalle in Säuren verursacht." Die Angaben Schönbein's habe ich nur in wenigen Punkten zu ergänzen; sie beziehen sich zum Theil auch auf die Zersetzung des Jodkaliums durch Säureanhydride bei Sauerstoffabschluss, sind aber in dieser Richtung ergänzungsbedürftiger und werden im dritten Theile vorliegender Arbeit Berücksichtigung finden.

Wasserfreie Arsensäure treibt das Jod des Jodkaliums ungemein leicht aus, und zwar vollzieht sich die Reaction nach der Formel:

$$6KJ + As_2O_3 + 3O = 2K_3AsO_4 + 6J.$$

Auch arsenige Säure zersetzt bei Gegenwart von Sauerstoff das Jodkalium, nicht ohne geringe Mengen arsensauren Salzes zu bilden, dessen Gegenwart sich durch die braune Färbung des Silberniederschlages nachweisen liess.

Beim Erhitzen des Chromsäureanhydrids mit Jodkalium im Luftstrome ist die Bildung von Chromoxyd kaum zu vermeiden, doch geht auch dieses unter Rückoxydation zu Chromsäure bald in chromsaures Salz über. Als sehr fein vertheiltes, durch Erhitzen von diichromsaurem Ammoniak erhaltenes Chromoxyd mit Jodkalium innig gemengt im Sauerstoff erhitzt wurde, vollzog sich die Bildung von chrom-

[1]) Pogg. Ann. 78, 517.

saurem Kali sehr rasch. Der Sauerstoff spielt bei dieser interessanten Zersetzung eine doppelte Rolle, indem er sowohl das Kalium des Jodids, als auch das Chromoxyd oxydirt. Die Reactionsgleichung ist

$$4KJ + Cr_2O_3 + 5O = 2K_2CrO_4 + 4J.$$

Auch Kaliumdichromat zersetzt das Kaliumjodid energisch, indem es unter Abspaltung von einfach-chromsaurem Salz wie Chromsäureanhydrid einwirkt.

Wolframsäure und Molybdänsäure vermögen ebenfalls Jodkalium durchgreifend zu zerlegen. Ein inniges Gemenge von 0,3575 Grm. Jodkalium mit überschüssiger Wolframsäure wurde bei Luftzutritt bis zum Verschwinden der Joddämpfe geglüht. Das Gewicht des Gemenges nahm dabei um 0,2603 Grm. ab, während der berechnete Gewichtsverlust 0,2561 Grm. beträgt. Der Rückstand war jodfrei und enthielt wenig lösliches, dagegen entsprechend mehr unlösliches wolframsaures Alkali. Weit träger, aber bei anhaltendem Glühen ebenfalls durchgreifend, vollzieht sich die Oxydation des Jodkaliums bei Gegenwart von Zinn-, Titan-, Kiesel- und Borsäureanhydrid.

Schweflige Säure zerlegt bei Gegenwart von Sauerstoffgas das Jodkalium leicht gemäss der Formel

$$2KJ + SO_2 + 2O = K_2SO_4 + 2J.$$

Die Aehnlichkeit dieser Reaction mit der durch Chromoxyd bewirkten ist unverkennbar. Ueber die Einwirkung von Sauerstoff auf andere Jodide bei Gegenwart von Säureanhydriden habe ich keine Untersuchungen angestellt, da sich deren Resultat leicht vorhersagen lässt. Die meisten Jodmetalle werden schon durch Sauerstoff allein oxydirt; die anwesenden Säureanhydride werden diese Oxydation darum nicht bedingen, sondern nur beschleunigen.

Aus Bromkalium wird durch viele Säureanhydride bei Anwesenheit von Sauerstoff Brom auf trocknem Wege abgeschieden, doch wird es in Folge seiner festeren Constitution schwieriger als das Jodid zersetzt. Auch in diesen Zersetzungen spricht sich die Stellung des Broms in der Halogengruppe entschieden aus. Dasselbe Säureanhydrid zerlegt irgend ein Bromid stets schwieriger als das Jodid,

und leichter als das Chlorid des betreffenden Metalles. Ich verzichte auf eine Darlegung der Einzelzersetzungen; nur sei hervorgehoben, dass Molybdänsäure (nicht aber Wolframsäure) nicht Brom entbindet, sondern dass die Endproducte der Reaction molybdänsaures Kali und Molybdändioxybromid sind. Ich komme später auf diese Reaction zurück.

B. Gegen Chlormetalle.

Schönbein erwähnt in seiner citirten Arbeit auch die Einwirkung von Säureanhydriden auf Chlormetalle: „Da unter den drei sogenannten Salzbildnern Jod, Brom und Chlor das letztere mit den Metallen die innigsten Verbindungen eingeht, so folgt hieraus, dass diese Chloride ihrer Zersetzung auf trocknem Wege auch den grösseren Widerstand entgegensetzen werden. Chlornatrium und Chlorkalium mit irgend einer das Jod- und Bromkalium zersetzenden Substanzen gemengt, lassen selbst bei starker Erhitzung kein Chlor fahren, wohl aber die Chloride des Bariums, Strontiums, Magniums und wahrscheinlich noch einiger anderer Metalle.“ Die Bemerkung, dass die Alkalichloride unzersetzt bleiben, lässt nicht erkennen, ob Schönbein hierbei die Abwesenheit freien Sauerstoffs voraussetzt. Aehnlich ist es mit der von Gay-Lussac und Thenard stammenden Angabe[1]), dass Chlormetalle, welche durch Erhitzen für sich nicht zersetzbar sind, bei Abschluss aller Feuchtigkeit auch nicht zersetzbar sind, wenn sie mit verglaster Borsäure, mit verglaster kalkhaltiger Phosphorsäure, mit Kieselsäure, Thonerde oder Beryllerde zur Weissgluth erhitzt werden. Bestimmter und zwar bejahend lauten dagegen die Angaben von der Zersetzung des Chlornatriums durch Kieselsäure und Borsäure im Luftstrome nach de la Lande und M. Prudhomme[2]), von der Zerlegung der Alkalichloride durch Chromoxyd und Sauerstoff nach Hargreaves und Robinson[3]) und von der Verarbeitung von Chlorcalcium und

[1]) Gmelin-Kraut, 6. Aufl. Bd. 1, Abth. 2, S. 423.
[2]) Bull. soc. chim. 1872, 290.
[3]) Ber. Berl. chem. Ges. 5, 1068.

Chlormagnesium, durch Glühen derselben mit Kieselsäure, Thonerde oder kieselsaurer Thonerde im Luftstrom, nach Solvay.[1])

Von diesen Zersetzungen, die sämmtlich zur Verwendung in der chemischen Grossindustrie vorgeschlagen wurden, ist die des Chlorkaliums durch Chromoxyd von besonderem Interesse. Schon bei gelindem Erhitzen eines Gemenges von Kochsalz mit Chromoxyd bei Luftzutritt entweicht Chlor in reichlichem Maasse, während sich die Schmelze unter Bildung von chromsaurem Kali gelb färbt. Immerhin ist es schwierig, durchgreifende Zersetzungen zu erreichen, und es mag dies daran liegen, dass der Sauerstoff die Masse — besonders nach eingetretenem Sintern — nur unvollständig durchdringt. Chlorkalium wird durch Chromoxyd schwieriger zersetzt, als Bromkalium und Jodkalium. Ich habe einige Versuche angestellt, deren Ergebnisse dies veranschaulichen. Es wurden nämlich Gemische dieser drei Kaliumsalze in Mengen, deren Kaliumgehalt derselbe war (1,66 Grm. KJ, 1,19 Grm. KBr, 0,75 Grm. KCl), mit dem zehnfachen Gewichte Chromoxyd im Porcellantiegel mit gleichbleibender Bunsen'scher Flamme erhitzt und zugleich mit einem Sauerstoffstrome von gleichbleibender Stärke behandelt. Ein grosser Ueberschuss an Chromoxyd wurde angewendet, um locker bleibende Gemenge zu erhalten und den Einfluss der verschiedenen Schmelzbarkeit möglichst zu verringern. Nach je einhalbstündigem Erhitzen wurde unterbrochen und die Menge der entstandenen Chromsäure bestimmt. Aus den erhaltenen Zahlen ergab sich durch einfache Umrechnung, dass von den gleichen Kaliummengen der drei Salze oxydirt worden waren:

bei Anwendung von	Jodkalium	85,37	pCt.
„	„	„	Brom „	65,10	„
„	„	„	Chlor „	38,09	„

Diese Zahlen geben ein ungefähres Bild von dem verschiedenen Grade, in welchem die drei Salze der Einwirkung des Sauerstoffs bei Gegenwart von Chromoxyd unterliegen.

---

[1]) Engl. Patent No. 77 vom 8. Januar 1877.

Ja noch mehr: es spricht sich in ihnen die Grösse der Affinität vom Chlor, Brom und Jod zu Kalium aus, da in den betreffenden Reactionen der chemische Einfluss des Chromoxyds und des Sauerstoffs in demselben Sinne zur Geltung kommt.

Kieselsäure vermochte Chlornatrium nur bei heftigem Glühen zu zerlegen, während Chlorcalcium mit Leichtigkeit Chlor abgab. Bei Anwendung einer 30 Cm. langen Schicht eines Gemenges von Chlorcalcium mit feinem Quarzpulver ist es mir in wiederholten Versuchen — die noch vor dem Bekanntwerden von Solvay's Patent ausgeführt wurden — gelungen, Gase mit 40—50 Volumprocenten Chlor zu erhalten. Dass auch Chlorbarium und andere Chloride mehr oder minder leicht durch Kieselsäure in Silicate verwandelt werden, bedarf kaum der Erwähnung. Thonerde wirkt übrigens auf Chloride weit kräftiger ein als Kieselsäure; Chlornatrium wird von ihr ebenso leicht zersetzt als von Chromoxyd. Borsäure ist in dieser Beziehung zwischen Thonerde und Kieselsäure zu stellen.

Fast alle Chloride werden von Wolframsäure unter lebhafter Chlorentwicklung in wolframsaure Salze verwandelt. Molybdänsäure dagegen liefert neben molybdänsauren Salzen nicht Chlor, sondern Molybdändioxychlorid (siehe 3. Abschn.). Die Anhydride der Arsensäure und der Antimonsäure zerlegen die Chloralkalien gleichfalls in recht lebhafter Weise, während Zinn- und Titansäure nur träge zerlegend einwirken. Schwefelsäureanhydrid zersetzt Chlornatrium bei Gegenwart von Sauerstoff unter Bildung von schwefelsaurem Salz und Entwicklung von Chlor, dem stets schweflige Säure beigemischt ist. Ein Gemenge von schwefliger Säure mit Sauerstoff entbindet aus glühenden Chloralkalien ebenfalls Chlor, doch verläuft die Zersetzung etwas langsam. Uebrigens ist wohl anzunehmen, dass beim Ueberleiten von Schwefelsäureanhydrid über glühendes Kochsalz ein Theil des Anhydrids schon allein durch die Erhitzung in schweflige Säure und Sauerstoff zerfällt. Das Trioxyd des Schwefels verhält sich in dieser Beziehung wie das des Chroms; beide zerfallen beim Erhitzen in ein niederes Oxyd und Sauerstoff, und

beide Oxyde wiederum zersetzen Haloidsalze bei Gegenwart von Sauerstoff unter Bildung von Oxysalzen, deren Säure sich vom Trioxyd ableitet.

Die in diese Reactionsreihen gehörenden einzelnen Zersetzungserscheinungen eingehender zu behandeln, darf mir wohl erspart bleiben. Es würde sich nur Wiederholung an Wiederholung reihen; das Gesammtbild würde detaillirter, aber nicht übersichtlicher werden; Fehlendes aber ergiebt sich mit Sicherheit aus Analogem.

Der Reactionsreihe parallel läuft eine zweite; während bei jener Sauerstoff ein- und Chlor dafür austritt, ist es bei dieser der Wasserdampf, welcher nicht Chlor, sondern Chlorwasserstoff entbindet. Von den hier zu erwähnenden Einzelprocessen (deren nicht viele bekannt sind) sei nur derjenige genannt, vermöge dessen augenblicklich mehrere englische Fabriken Natriumchlorid in Sulfat verwandeln; derselbe besteht darin, dass ein Gemenge von schwefliger Säure, Luft und Wasserdampf das Natriumchlorid gemäss der Gleichung: $2\,NaCl + (SO_2 + O) + H_2O = Na_2SO_4 + 2\,HCl$ in schwefelsaures Natron überführt (Hargreaves und Robinson).

C. Gegen Fluormetalle.

Der Umstand, dass freier Sauerstoff auf Metallfluoride ohne Einwirkung ist, lässt erwarten, dass auch bei Gegenwart von Säureanhydriden keine oder nur träge Zersetzungen sich vollziehen werden. Es ist mir nicht gelungen, durch Wolframsäure oder Chromoxyd, welche sich gegen andere Haloidsalze als sehr energisch erwiesen, Fluoride zu zersetzen, wenn der angewandte Sauerstoff völlig trocken war. Ebenso gelang es Kuhlmann nicht, glühende Fluorverbindungen durch Schwefelsäureanhydrid zu zersetzen. Dagegen ist es bekannt, dass Kieselsäure und Borsäure bei starker Glühhitze Fluormetalle unter Bildung von Fluorsilicium resp. Fluorbor in Silicate resp. Borate überführen. Beide Reactionen vollziehen sich, gleichviel ob Sauerstoff vorhanden ist oder nicht, und nehmen vielleicht eine Sonder-

stellung ein, insofern sie durch die hohe Verwandtschaft des Fluors zum Silicium und zum Bor bedingt sind. In ähnlicher Weise, doch unter Bildung von Oxyfluoriden, werden Fluormetalle durch Molybdänsäure- und durch Phosphorsäureanhydrid zersetzt. Bezüglich dieser Reactionen sei auf den dritten Abschnitt dieser Arbeit verwiesen, weil sie sich auch bei Abwesenheit von Sauerstoff vollziehen.

3. Verhalten von Säureanhydriden gegen Haloidsalze bei Abwesenheit von Sauerstoff.

A. Gegen Jodmetalle.

In Schönbein's Arbeit über trockne Zersetzungen des Jodkaliums kommen auch solche zur Sprache, welche sich bei Luftabschluss unter Abscheidung von Jod und Bildung von Kalisalzen vollziehen. Das Kalium wird dabei unter Reduction eines Theiles des Säureanhydrids oxydirt. So entsteht bei der Einwirkung von Arsensäureanhydrid auf Jodkalium neben Jod und arsensaurem Kali arsenige Säure, bei Anwendung von Chromsäure Chromoxyd und bei Anwendung von Schwefelsäureanhydrid schweflige Säure. Die Reductionen sind in diesen Fällen wenig überraschend, da die genannten Anhydride schon beim Erhitzen für sich mehr oder minder leicht in Sauerstoff und niedere Oxyde zerfallen. Es werden jedoch auch Wolframsäure und Molybdänsäure, die in der Glühhitze nicht zerfallen, beim Schmelzen mit Jodkalium reducirt. Wenn man Wolframsäure mit Jodkalium im verschlossenen Tiegel erhitzt, so bemerkt man, dass die vom Sauerstoffzutritt ganz abgeschlossenen Theile des Gemenges sich dunkel und zwar meistens dunkelblau färben. Durch eine sehr grosse Zahl von Versuchen habe ich mich überzeugt, dass bei Anwendung wechselnder Mengen von Jodid und Wolframsäure Reductionsproducte dieser letzteren von sehr verschiedener Zusammensetzung, und zwar meistens Gemenge verschiedener Oxyde entstehen. Eine Verbindung von constanter Zusammensetzung erhält man, wenn man 3 Theile Wolframsäure mit 1 Theil Jodkalium

unter Luftabschluss erhitzt. Man erhält dabei eine dunkelstahlblaue, krystallinische Masse, die beim Uebergiessen mit Wasser zerfällt und nach dem Auskochen mit verdünnter Kalilauge und dem Auswaschen mit Wasser die Verbindung in reinem Zustande hinterlässt. Sie ist in feuchtem Zustande stahlblau in's Rothe spielend, trocken tief-stahlblau und stark metallglänzend. Der Strich ist schmutzig blau. Die Untersuchung ergab, dass der erhaltene Körper beim Glühen an der Luft unter geringer Gewichtszunahme in reine, alkalifreie Wolframsäure überging. Bei vier Bestimmungen betrug die Gewichtszunahme:

0,53, 0,52, 0,48 und 0,48 pCt.

Es ist unmöglich, aus diesen Zahlen eine Formel mit einiger Sicherheit zu berechnen. Das neue, der Wolframsäure offenbar sehr nahe stehende Oxyd ist im Uebrigen sehr wohl charakterisirt; oft beobachtet man unter dem Mikroskope kurzsäulige, stumpf zugespitzte Krystalle, von denen die kleineren das Licht mit hellblauer Farbe durchlassen.

Molybdänsäure erleidet gleichfalls eine Reduction, wenn man sie mit Jodkalium bei Luftabschluss erhitzt. Auch hier sind die erhaltenen Producte sehr wechselnd zusammengesetzt. Doch gelang es, aus 4 Theilen Molybdänsäure und 1 Theil Jodkalium eine einheitliche Verbindung, ein neues Oxyd des Molybdäns zu erhalten. Auch dieses Oxyd ist stahlblau, metallisch glänzend und krystallinisch; das Mikroskop lässt nur selten deutliche und zwar langsäulige Formen erkennen; der Strich ist schmutzig blau. Es wurde durch Oxydation mit Salpetersäure und durch Eindampfen, gelindes Glühen und Wägen der erhaltenen Molybdänsäure analysirt. Der Molybdängehalt des Oxyds betrug bei drei Bestimmungen:

68,60, 68,71 und 68,25 pCt.

Das Oxyd ist demnach Mo_4O_{11}, welcher Formel 68,55 pCt. Mo entsprechen.

Kieselsäure, Borsäure, Zinnsäure, Titansäure und Chromoxyd sind bei Abwesenheit von Sauerstoff ohne Einwirkung auf Jodkalium.

B. Gegen Chlormetalle.

Die Chlormetalle werden durch die Anhydride der Chromsäure, der Arsensäure und der Schwefel- und Phosphorsäure auch bei Luftabschluss zersetzt; nur ist die Chromsäure auf Chloralkalien fast ohne Einwirkung, wahrscheinlich weil sie zerfällt, bevor die Zersetzungstemperatur erreicht ist. Wolframsäure zersetzt die Alkalichloride bei Abwesenheit von Sauerstoff gleichfalls nicht. Anders verhalten sich minder schwer zerlegbare Chlormetalle. Wenn man über ein im Glasrohr glühendes Gemenge von Chlorcalcium und Wolframsäure trockne Kohlensäure leitet, so entweicht nicht Chlor, sondern der Gasstrom entführt dem Gemenge einen zarten Rauch, der sich an den kühleren Stellen des Rohres zu gelben Schüppchen verdichtet. Dieselben erwiesen sich bei eingehender Prüfung ihres Verhaltens als Wolframdioxychlorid, und die Analyse bestätigte dies Resultat. Die Reaction, welche beim Erhitzen von Chlorcalcium mit Wolframsäure unter Luftabschluss sich vollzieht, ist demnach:

$$CaCl_2 + 2WO_3 = CaWO_4 + WO_2Cl_2.$$

Eine grosse Zahl anderer Chlormetalle werden durch Wolframsäure in analoger Weise zersetzt, wie z. B. die Chloride des Magnesiums, Kobalts, Nickels, Eisens, nicht aber die der Alkalien, des Bleies und des Silbers. Die Bildung von Wolframdioxychlorid beobachtet man auch dann, wenn man die Gemenge im bedeckten Tiegel erhitzt. Dichte Wolken jener Verbindung entweichen dann zwischen Tiegel und Deckel und bilden dort bisweilen Ansätze grünlich gefärbter, krystallinischer Wolframsäure, indem sie durch den Wasserdampf der Brenngase zerlegt werden. Die Rückstände enthalten die entstandenen wolframsauren Salze oft in krystallinischem Zustande.

Molybdänsäure ist in ihrem Verhalten von der Wolframsäure dadurch scharf unterschieden, dass sie auch die Chloralkalien bei Luftabschluss zersetzt, und dass sie — gleichviel ob Sauerstoff vorhanden ist oder nicht — Molybdändioxychlorid, nie aber freies Chlor liefert. Ein Gemenge von Molybdänsäure und Kaliumchlorid giebt also im Sauer-

stoff- wie im Kohlensäurestrom stets molybdänsaures Kali und Molybdändioxychlorid von der Formel MoO_2Cl_2, und nie habe ich aus Molybdänsäure und irgend einem Chloride ein anderes als dieses Oxychlorid erhalten.

Anhangsweise sei erwähnt, dass Wolframsäure beim Erhitzen mit vielen Bromiden Wolframdioxybromid liefert, und dass Molybdänsäure wiederum fast alle Brommetalle, auch bei Gegenwart von Sauerstoff, unter Bildung von Molybdändioxybromid in molybdänsaure Salze überführt. Es eröffnet sich in diesen Reactionen die Möglichkeit, die wohl charakterisirten Dioxychloride und Dioxybromide des Wolframs und des Molybdäns auf bequeme Weise darzustellen.

C. Gegen Fluormetalle.

Die Molybdänsäure zerlegt auch die Fluorverbindungen der Metalle, und zwar bei Gegenwart wie bei Abschluss von Luft unter Bildung von Molybdändioxyfluorid, einer seither noch nicht beobachteten Verbindung von der Zusammensetzung MoO_2F_2. Die Bildung dieses Fluorides erfolgt bei der Darstellung aus den Alkalifluoriden weit träger als die des Oxychlorids und Oxybromids aus den Alkalisalzen. Auch sind seine äusseren Eigenschaften minder hervorragende. Es bildet ein völlig unkrystallinisches Sublimat von weisser Farbe mit schwachem Stich in's Bläuliche. Es verdampft bei gelindem Erhitzen und verwandelt sich an feuchter Luft unter Bildung von Fluorwasserstoff in Molybdänsäure. Das im Glasrohr aus einem Gemenge von Fluorblei oder von Kryolith mit Molybdänsäure entwickelte Oxyfluorid wurde durch einen Luft- oder Kohlensäurestrom in ein direct angeschobenes, leeres Chlorcalciumrohr (von gestreckter Form), dessen Gewicht mit Verschlüssen zuvor bestimmt war, übersublimirt. Es wurde dann durch stark verdünnte Salpetersäure rasch in einen grossen Platintiegel gespült und durch Eindampfen in Molybdänsäure übergeführt. Das Chlorcalciumrohr wird bei dieser Verfahrungsweise kaum angegriffen. Die Bestimmungen, für welche die Verbindung aus verschiedenen Fluoriden und theils im Kohlensäurestrom dargestellt wurde, ergaben:

58,85, 57,83, 58,50, 57,00, 56,88 und 57,13 pCt. Molybdän, während die Formel MoO_2F_2 57,83 pCt. Mo verlangt.

Die Reaction von Phosphorsäureanhydrid auf Fluormetalle vollzieht sich leicht und unter Bildung von Phosphoroxyfluorid, einer interessanten Verbindung, deren Beschreibung in einer bald nachfolgenden Arbeit über „die Einwirkung von Schwefelsäure- und Phosphorsäureanhydrid auf Haloidsalze" eine Stelle finden wird.

Freiberg i. S., im December 1879.

Zerstörende Wirkung der Holzsubstanz auf Salicylsäure;

von

H. Kolbe.

Zu Anfang des Jahres 1875 sprach ich in diesem Journal Bd. **11**, S. 17 die Erwartung aus, dass das von Segelschiffen für längere Seereisen mitgeführte Trinkwasser durch Salicylsäure vor dem Verderben geschützt werden möge, und bemerkte dazu Folgendes:

„Um Versuchen im Grossen, welche endgültig entscheidend sind, und wozu vielleicht einer unserer grossen Rheder die Hand bietet, eine Unterlage zu geben, habe ich seit dem letzten 5. December (1874) in einem geheizten Zimmer eine Reihe von Fässern liegen, welche mit reinem Trinkwasser (Leipziger Wasserleitungswasser) theils ohne jeglichen Zusatz, theils mit Zusatz verschiedener kleiner Mengen Salicylsäure, im Maximum 1 Grm. auf 20,000 Grm. Wasser, (d. i. 0,05 Grm. auf 1 Liter) gefüllt sind."

„Bis heute (nach 4 Wochen) ist das Salicylsäure beigemengt enthaltende Wasser vollkommen klar und wohlschmeckend, wogegen das Wasser, dem Nichts zugesetzt war, schon einen starken Beigeschmack angenommen hat. — Ich werde diese Fässer bis in den nächsten

„Sommer hinein liegen lassen und den Inhalt von Woche „zu Woche auf Klarheit und Geschmack prüfen...“

Da dieses scheinbar günstige Resultat von noch längerer Dauer war, so wandte ich mich im Februar 1875 an Hrn. César Godeffroy in Hamburg mit dem Ersuchen, mir zu gestatten, dass ich auf einem seiner nach den Südseeinseln gehenden Segelschiffe ein Fass mit Trinkwasser salicylire. Herr Godeffroy ertheilte mir mit grosser Bereitwilligkeit die erbetene Erlaubniss, und benachrichtigte mich zugleich, dass im Mai desselben Jahres eins seiner Schiffe, der César, die Fahrt nach der Samoagruppe antreten werde. Wenige Tage vor Abgang des Schiffes begab ich mich nach Hamburg, und vollzog unter freundlicher Mitwirkung des Herrn Capitains die Füllung zweier, im Innern nicht mit Pech ausgekleideter grosser Wasserfässer mit salicylirtem Trinkwasser. Die Menge der in heisser wässriger Lösung eingebrachten Salicylsäure betrug 0,1 Grm. auf 1 Liter Wasser.

Der Capitain war von Herrn Godeffroy angewiesen worden, dieses salicylirte Wasser nicht ganz zu verbrauchen, und aus beiden Fässern einen Theil nach Hamburg zurückzubringen, welchem Auftrage sich zu unterziehen er mir bereitwilligst versprach.

Nach Jahresfrist kehrte das Schiff nach Hamburg zurück, und wenige Tage darauf empfing ich von dessen Capitain zwei Flaschen des salicylirt gewesenen Trinkwassers (aus jedem der zwei Fässer eine) zugeschickt in Begleitung eines Briefes mit der mir unerwartet kommenden Benachrichtigung, dass das Wasser, trotzdem es mit Salicylsäure versetzt war, unterwegs verdorben sei, was ich beim Kosten der übersandten Probe bestätigt fand.

Noch mehr als diese Erfahrung überraschte mich die Wahrnehmung, dass der Inhalt jener beiden Flaschen keine Spur Salicylsäure mehr enthielt, mit Eisenchlorid nicht die geringste violette Färbung erzeugte. — Was war aus der Salicylsäure während der Fahrt nach den Südseeinseln und während der Rückfahrt geworden? Ich habe die Antwort auf diese Frage durch weitere Versuche gewonnen.

Als ich im Mai 1875 von Hamburg zurückkam, und das im December 1874 auf Fässer gelegte, schwach salicylirte Wasser auf's Neue prüfte, zeigte es sich, dass alles, auch dasjenige, welches am meisten Salicylsäure (0,05 Grm. auf 1 Liter Wasser) enthielt, verdorben war. Ich glaubte damals, die Ursache davon in dem gar zu kleinen Zusatz von Salicylsäure suchen zu müssen, und füllte deshalb die Fässer nach sorgfältigster Reinigung auf's Neue mit salicylirtem Wasser in dem Verhältniss von 0,2 Grm. Salicylsäure auf 1 Liter Wasser.

Dieses Wasser hielt sich Monate lang vortrefflich, unterlag aber allmählich auch dem Verderben, und hatte nach Jahresfrist einen üblen Geschmack. Letztere Erfahrung machte ich zu eben der Zeit, wo ich das mit dem Cäsar von den Südseeinseln heimgebrachte Wasser untersuchte, und erkannte, dass es keine Salicylsäure mehr enthielt.

Ich nahm davon Veranlassung, nun auch jenes, mit 0,2 Grm. Salicylsäure pro Liter versetzte Wasser, welches damals nahezu ein Jahr lang in den Fässern gelegen hatte, auf den Gehalt an Salicylsäure zu prüfen. — Der Versuch ergab, dass auch aus diesem Wasser die Salicylsäure vollständig verschwunden war.

Jedes der Fässer fasste 50 Liter. Demnach waren in jedem Fass während der Dauer eines Jahres 10 Grm. Salicylsäure consumirt worden. Da nun Wasser mit 0,2 Grm. Salicylsäure pro Liter, welches eben so lange in einer Glasflasche aufbewahrt gewesen war, mit Eisenchlorid noch die intensive Salicylreaction gab, so konnte nur die Holzsubstanz der Fässer das Verschwinden der Salicylsäure aus dem darin beherbergten Wasser bewirkt haben. — Dies ist durch folgende Versuche bestätigt worden.

Ich liess mir von einem Tischler eine Partie Hölzer nach Art der als Spielzeug dienenden sog. Bauhölzer, alle von gleicher Grösse, anfertigen, quadratische Säulen von 0,081 Meter Höhe, mit einer Grundfläche von 0,017 Meter Quadrat, und zwar solche von Eichen-, von Buchen- und von Kiefernholz. Diese Hölzer wurden, jede Sorte für sich,

sechs Tage lang in täglich erneuertes Wasser gelegt, um sie auszulaugen, dann lufttrocken gemacht. Drei Glasflaschen mit weitem Glasstopfen von etwas mehr als 1 Liter Inhalt dienten zur Aufnahme von je sechs Hölzern gleicher Art. Diese wurden darin mit je 1 Liter Wasser übergossen, welches 0,2 Grm. Salicylsäure gelöst enthielt.

Als ich nach Ablauf eines Jahres (im Sommer 1879) den Inhalt der drei Flaschen untersuchte, war in keinem derselben Salicylsäure mehr nachzuweisen. Ich begnügte mich nicht damit, dies unmittelbar durch die Eisenchloridreaction zu beweisen, welche bei dem Wasser, worin Eichenholz gelegen hat, wegen des Gehalts an Gerbsäure überhaupt nicht anwendbar ist, sondern verfuhr auf folgende Weise.

Der wässrige Inhalt je einer der drei Flaschen wurde in eine tubulirte Glasretorte gebracht, deren aufwärts gekehrter Hals weiterhin im stumpfen Winkel gebogen war. Das abwärts geneigte Ende des Retortenhalses mündete mittelst gläsernen Vorstosses in einen Kühlapparat mit Vorlage. Durch den Tubulus der Retorte ging eine bis in den wässrigen Inhalt derselben hinabreichende Glasröhre, welche durch einen Gummischlauch mit einem Kolben verbunden war, worin Wasser zum Sieden erhitzt wurde, so dass der Wasserdampf in den ebenfalls erhitzten Retorteninhalt eintrat, und denselben zum vollen Sieden brachte. Jene Vorrichtung (der aufrecht gekehrte Hals) macht es unmöglich, dass von dem Inhalt der Retorte auch bei starkem Sieden durch Spritzen mechanisch etwas in den Kühlapparat und die Vorlage fortgerissen wird.

Bei dieser Operation verflüchtigt sich die Salicylsäure mit den Wasserdämpfen vollständig, und ist dann in dem Destillat mit Eisenchlorid leicht und sicher nachzuweisen, wovon ich mich durch einen Controlversuch zuvor überzeugt hatte.

In keinem der Destillate, welche auf gleiche Weise aus den Wässern erzeugt wurden, die ein Jahr lang mit Eichen-, Buchen- und Kiefernholz in Berührung gewesen waren, liess sich eine Spur von Salicylsäure mehr entdecken, auch dann nicht, als die Wässer vor der Destillation mit Schwefelsäure

angesäuert waren, um etwa chemisch gebundene Salicylsäure frei zu machen.

Der nächste Versuch galt der Frage, ob die aus dem Wasser verschwundene Salicylsäure von der Holzsubstanz absorbirt und daraus wieder abscheidbar sei. Ich zerkleinerte zu diesem Zwecke die Hölzer, jede Sorte für sich, brachte die dünngeschnittenen Stückchen mit reinem durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser in die beschriebene Retorte und destillirte einen Theil Wasser über.

Auch diesmal war Salicylsäure in dem Destillat nicht nachzuweisen.

Ich halte mich durch obige Erfahrungen und Versuche zu dem Schlusse berechtigt, dass die Holzsubstanz Salicylsäure wässrigen Lösungen nicht blos entzieht, sondern dieselbe ganz vernichtet. Was hierbei aus der Salicylsäure wird, bleibt vorerst eine offene Frage.

Nicht nur aus Wasser, sondern auch aus Wein wird die darin gelöste Salicylsäure durch das Holz der Weinfässer ziemlich rasch consumirt.

In ein Fass mit 100 Liter Weisswein waren auf mein Verlangen vor der Absendung von Deidesheim nach Leipzig 10 Grm. krystallisirter Salicylsäure, die ich zu dem Zwecke selbst dahin geschickt hatte, eingetragen und während des Transports vollständig in Lösung gegangen. Nachdem das Fass nahezu 4 Monate im Keller gelegen hatte, wurde der Wein auf Flaschen gefüllt. Derselbe war von vorzüglicher Qualität, aber enthielt noch so wenig Salicylsäure, dass ihre Anwesenheit mit Eisenchlorid unmittelbar nicht sicher nachzuweisen war. Er wurde darauf in dem beschriebenen Apparat mit Wasserdampf zum Sieden erhitzt. In dem Destillat war mit Eisenchlorid Salicylsäure nun zwar noch nachzuweisen, aber nur in ganz geringer Menge. Der bei weitem grösste Theil der in den Wein eingebrachten Salicylsäure war während des viermonatlichen Verweilens in dem Fasse von der Holzsubstanz consumirt.

Elektrolyse der Malonsäure;

von **E. Bourguin.**

(Auszug aus Compt. rend. **90**, 608.)

In der Erwartung, durch Elektrolyse von malonsaurem Natron Methylen zu gewinnen, gemäss der Gleichung: $CH_2\begin{cases}COO\,Na\\COO\,Na\end{cases} = Na_2 + 2\,CO_2 + CH_2$, hat Bourguin mehrere Versuche angestellt. Das gewünschte Resultat wurde ebenso wenig erzielt, wie es v. Miller[1]) gelungen war, die obigen Zersetzungsproducte zu erhalten.

Die Versuche B.'s wurden theils mit alkalischen, theils mit neutralen Lösungen von malonsaurem Natron, endlich mit Malonsäure selbst angestellt:

1) Eine concentrirte Lösung von malonsaurem Natron (2 Mol.) und Natronhydrat (1 Mol.) erlitt nur langsam elektrolytische Zersetzung; das am positiven Pole auftretende Gasgemenge enthält ausser Sauerstoff und Kohlensäure noch Kohlenoxyd. Das nascirende Methylen wird demnach sofort oxydirt (vergl. v. Miller, a. a. O. S. 330). — Mit einer weniger alkalischen Lösung von malonsaurem Natron (4 Mol. des letzteren auf 1 Mol. NaOH) wurde das nämliche Resultat, wie oben, erhalten.

2) Eine syrupdicke Lösung von neutralem malonsaurem Natron erfuhr eine Zersetzung derart, dass ein Théil des Salzes wie oben zerlegt wird; jedoch ist Kohlensäure vorwiegend. Ein Theil der Malonsäure wird in der Zersetzungszelle des positiven Poles in Freiheit gesetzt, unterliegt aber partiell der Oxydation durch den elektrolytischen Sauerstoff.

3) Eine concentrirte Lösung von Malonsäure (von welcher sich 139,4 Thle. in 100 Thln. Wasser von 15° lösen) wird ausserordentlich träge von dem elektrischen Strom zerlegt. Am positiven Pole tritt, als Zersetzungsproduct des Wassers, fast nur Sauerstoff auf, dem sehr wenig Kohlensäure beigemengt ist, welche von einer geringen Menge oxydirter Malonsäure herrührt.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **19**, 329.

Thermochemische Untersuchungen;

von

Julius Thomsen.

XXXII. Die Bildungswärme der Salpetersäure, der salpetrigen Säure, des Stickstoffdioxyds, des Stickoxyds, des Stickstoffoxyduls und des Ammoniaks, sowie auch der Ammoniaksalze und der Nitrate.

Schon vor acht Jahren habe ich in diesem Journal [2] 5, 251 einige Resultate der vorliegenden Arbeit mitgetheilt; die endliche Publication der ganzen Arbeit ist aber durch verschiedene Umstände, besonders durch die Publication meiner Untersuchungen über die Metalle (Abhandlung XVI bis XXXI), verzögert worden.

Der Gang der vorliegenden Untersuchung ist der folgende: Stickoxyd wird durch gasförmigen Sauerstoff zu Stickstoffdioxyd oxydirt; das gebildete gasförmige Product wird durch Wasser absorbirt und in salpetrige Säure und Salpetersäure zersetzt, die entstandene Lösung alsdann theils durch Chlor, theils durch übermangansaures Kali zu Salpetersäure oxydirt. Die Wärmetönung jeder dieser Processe wurde gemessen und aus denselben die Bildungswärme der salpetrigen Säure, des Stickstoffdioxyds und der Salpetersäure berechnet, indem diese Körper aus Stickoxyd als Radical gebildet gedacht werden. Die Bildungswärme des Stickoxyds wird durch Zersetzung des Ammoniumnitrits bei höherer Temperatur ermittelt, diejenige des Stickstoffoxyduls durch Zersetzung desselben durch Wasserstoff, und schliesslich die Bildungswärme des Ammoniaks durch Verbrennung mittelst Sauerstoff gemessen.

A. Zersetzung des Ammoniumnitrits in Stickstoff und Wasser.

Die Wärmetönung bei der Zersetzung des Ammoniumnitrits ist vor einigen Jahren von Hrn. Berthelot gemessen worden, und nach dieser Messung sollte 1 Mol. $NO^2.NH^4$

sich in Wasser und Stickstoff mit einer Wärmeentwicklung von 80400^c umsetzen. Die hierher gehörenden Versuche, die in den Ann. chim. phys. [5] 5, 17 und 6, 159 beschrieben sind, können aber nicht auf grosse Genauigkeit Anspruch machen, wie ich gleich näher entwickeln werde.

Die Zersetzung des Ammoniumnitrits wurde von Hrn. Berthelot in der Art vollzogen, dass eine concentrirte Lösung des Salzes, welche in einem inneren Raum des Calorimeters sich befand, durch Berührung mit einem bestimmten Quantum Wasser erhitzt und zersetzt wurde. Es fehlen in der Abhandlung die originalen Beobachtungen, nur das Resultat ist folgendermaassen dargelegt:

1. Versuch	+ 78200^c,	zersetztes Nitrit	0,277	Grm.
2. „	+ 80400^c,	„ „	0,890	„
3. „	+ 76800^c,	„ „	0,274	„
4. „	+ 81200^c,	„ „	0,138	„

Ferner geht hervor, dass das Calorimeter mit etwa 800 Grm. Wasser beschickt gewesen ist, und dass die Erwärmung durch 25 Grm. auf etwa 90° erhitztes Wasser erreicht wurde.

Da nun 1 Mol. $NO^2.NH^4$ oder 64 Grm. durch Zersetzung 22290 Ccm. Stickstoffgas und 80400 Wärmeeinheiten giebt, so lässt sich theils das in den vier Versuchen entwickelte Volum Stickstoff, theils die durch diese Zersetzung dem Calorimeter hinzugefügte Wärmemenge berechnen. Die Berechnung giebt für den

1. Versuch	97	Ccm. Stickstoff und	346	Wärmeeinheiten,
2. „	309	„ „	1112	„
3. „	96	„ „	342	„
4. „	48	„ „	172	„

Ausser dieser Wärmemenge wurden aber in jedem Versuche zur Erwärmung der Nitritlösung 25 Grm. Wasser von etwa 90° hinzugefügt, d. h. etwa 2000 Wärmeeinheiten an's Calorimeter abgegeben. Im günstigsten Falle, nämlich im 2. Versuche, betrug demnach die von aussen hinzugeführte Wärme das Doppelte derjenigen, welche durch den Zersetzungsprocess entwickelt wurde; in den anderen Versuchen ist sie aber 6- bis 12mal so gross als die zu messende

Wärmemenge. Unter solchen Umständen ist es schwierig, ein einigermaassen genaues Resultat zu erreichen, indem sämmtliche Fehler sich zu der zu messenden kleineren Grösse summiren. Da ferner die Quantität des zersetzten Salzes in dem einen Versuche $^1/_{70}$ Molekül, in den anderen dagegen nur $^1/_{230}$ bis $^1/_{460}$ eines Moleküls betrug, ist es einleuchtend, dass jeder kleine Fehler in der Messung stark vervielfältigt wird, wenn die Wärmetönung auf's Molekül berechnet wird.

Hr. Berthelot hat auch dieses Uebel gefühlt, indem er nur das in dem zweiten Versuche gewonnene Resultat als endgültig benutzt; aber dadurch reducirt sich factisch die Zuverlässigkeit des Resultates auf diejenige eines einzelnen Versuches, in welchem dennoch die hinzugeführte Wärme das Doppelte der zu messenden beträgt, und dessen Resultat mit 70 multiplicirt werden muss, um den Werth der Wärmetönung für's Molekül zu geben. Ich hielt es deshalb für nothwendig, zur Feststellung der fraglichen Grösse Versuche unter günstigeren Bedingungen, als die eben besprochenen, auszuführen.

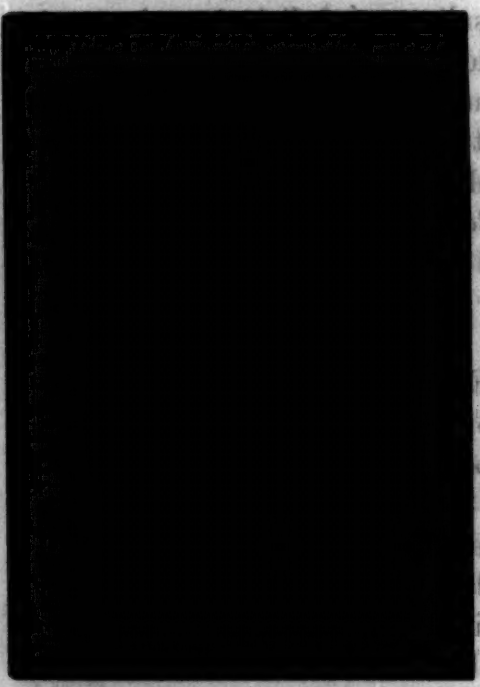
In meinen Versuchen wird ebenfalls eine concentrirte Lösung des Nitrits durch Erwärmung zersetzt, aber anstatt diese durch Hinzufügung von warmem Wasser hervorzubringen, wie es Hr. Berthelot gethan hat, wurde die Erwärmung in meinen Versuchen durch eine kleine Wasserstoffflamme erreicht. Es wurde durch diese Vorrichtung möglich, dem Calorimeter stets eine constante Wärmemenge hinzuzufügen, und gleichzeitig diese Wärmemenge auf ein Minimum zu benutzen. Während in Hrn. Berthelot's Versuchen die hinzugeführte Wärmemenge das 2- bis 12fache derjenigen durch die Reaction entwickelten beträgt, ist sie in meinen Versuchen nur $^1/_3$ bis $^1/_2$ derselben; d. h. die zur Erwärmung verwendete Wärmemenge beträgt in meinen Versuchen nur $^1/_6$ bis $^1/_{24}$ derjenigen, welche in den Versuchen Hrn. Berthelot's nöthig war, um dieselbe Grösse der Zersetzung hervorzubringen. Ferner beträgt die in meinen Versuchen entwickelte Stickstoffmenge 442 bis 766 Ccm., während Hr. Berthelot nur in einem Versuche 300

erreichte, in den drei übrigen aber unter 100 Ccm.[1]) Die Construction meines Apparates gestattet eine leichte Durchführung vieler Versuche nach einander, während der Apparat, dessen Hr. Berthelot sich bediente, nach jedem Versuche theilweise zerbrochen wurde.

Beschreibung des Calorimeters und der übrigen Vorrichtungen.

Die nebenstehende Zeichnung, Fig. 1, giebt ein Bild der wichtigsten Theile des zur Zersetzung des Ammoniumnitrits benutzten Calorimeters.

Fig. 1.



AA ist ein calorimetrisches, 2 Liter fassendes Gefäss, welches mit Wasser gefüllt, in dem gewöhnlichen doppelten Mantel meines Calorimeters, wie ich es öfters beschrieben, angebracht wird. Durch den Boden dieses Gefässes geht eine, an beiden Enden offene, metallene Röhre *a*, welche oben conisch abgeschliffen ist. Auf diesem Conus ist der übrige Theil des Calorimeters, der ganz aus dünnem Platinblech gefertigt ist, luftdicht befestigt. Die Röhre *a* ist aufwärts durch die kegelförmige Röhre *b* verlängert, dessen oberes weitere Ende durch eine luftdicht angelöthete dünne

[1]) In der oben citirten Abhandlung, Ann. chim. phys. [5] **5**, 26, welche die Beschreibung des benutzten Apparates enthält, theilt Hr. Berthelot mit, dass es nothwendig ist, den Versuch in der Art zu leiten, dass die Stickstoffmenge wenigstens 500 Ccm. betrage; aber in der zweiten Abhandlung Bd. **6**, 160, wo die Versuche mitgetheilt werden, findet man nur die genannten 4 Versuche, von denen der eine 300, die anderen aber weniger als 100 Ccm. gegeben haben.

Platinschale *c* geschlossen ist. Dieser kegelförmige Raum bildet die Wärmekammer, in welcher eine ganz kleine, durch Sauerstoff genährte Wasserstoffflamme brennt; er ist ganz von dem übrigen Raum des Calorimeters getrennt. Die durch die Verbrennung gebildete geringe Wassermenge, etwa 0,2 Grm., verdichtet sich an den Wänden der Röhre *a*, welche vom Wasser des Calorimeters umspült ist. Die für die Verbrennung bestimmten Gase werden durch enge und dünnwandige Glasröhren, deren obere Enden aus eingeschmolzenen dünnen Platinröhren bestehen, hinzugeführt.

Die Wärmekammer *b* und die Platinschale *c*, in welcher die Zersetzung des Ammoniumnitrits durch Erwärmung geschehen soll, sind von dem cylindrischen, oben abgerundeten Platingefässe *de* umgeben und durch dieses von der Berührung mit dem Wasser des Calorimeters abgeschlossen. Dieses hat zwei Oeffnungen; unten ist die spiralförmig gewundene, 1,8 Meter lange Platinröhre *ff*, welche oben aus dem Calorimeter heraustritt und dazu bestimmt ist, die sich durch den Process entwickelnden Gase zum Messapparat zu führen, nachdem sie ihre Wärme an's Wasser des Calorimeters abgegeben haben; oben ist ein kleiner Tubus, durch welchen die Flüssigkeit, welche in der Platinaschale *c* zersetzt werden soll, hineingebracht werden kann. Das Rohr *g* ist oberhalb des Calorimeters durch einen gläsernen Hahn geschlossen, jenseits dessen das Rohr sich etwas erweitert, um die zu verwendende Flüssigkeit zu fassen (siehe Fig. 2).

Zur Bestimmung der Wärmetönung bei der Zersetzung des Ammoniumnitrits sind nun folgende Messungen nothwendig: 1) die Wärmemenge, welche durch die Verbrennung des Wasserstoffs zugeführt wird; 2) die totale Wassermenge, welche das Calorimeter während des Zersetzungsversuches empfängt, und 3) die Grösse der Zersetzung. Dieses wird nun folgendermaassen erreicht.

1) Messung der durch die Verbrennung des Wasserstoffs hinzugeführten Wärmemenge. Durch die von mir schon früher beschriebenen Gasbehälter (Pogg. Ann. 142, Tafel VII, *MN*) erreicht man leicht einen völlig regelmässigen Luftstrom von bestimmter Geschwindigkeit

Diese Behälter sind in der unten stehenden Zeichnung, Fig. 2, die einen Ueberblick über den ganzen Apparat darbietet, durch AA_1 und BB_1 bezeichnet. Da aber in diesen Versuchen nur ein sehr schwacher Gasstrom benutzt wird, etwa 70 Ccm. in der Minute, so ist eine besondere Vorrichtung nothwendig; an der Wasserstoffgasleitung sind zwei kleine Glashähne *c* und *d* und zwischen denselben ein sehr sensibles Manometer *e*, auf welchem man eine Druckdifferenz von 0,05 Mm. Wasserdruck wahrnehmen kann. Man regulirt den Wasserstoffstrom durch Benutzung dieser beiden Hähne in

Fig. 2.

der Art, dass einerseits der Wasserstoffstrom die gewünschte Geschwindigkeit erhält, andererseits die Druckdifferenz am Manometer *e* etwa 200 Mm. beträgt (etwa 10 Mm. Wasserdruck entsprechend). Wenn dieses erreicht worden ist, lässt man bei allen Versuchen die Stellung des Hahnes *d* unverändert, während man etwaige kleine Druckänderungen leicht durch den Hahn *c* beseitigt. Wenn der Widerstand, den der Hahn *d* dem Luftstrome darbietet, im Vergleich mit dem übrigen Widerstande der Leitung von *d* bis zum Ende sehr gross ist, wird die durchströmende Luftmenge bei gleich bleibender Temperatur und atmosphärischem Drucke nur von

der Druckdifferenz bei *e* abhängig sein, und es wird durch diese Vorrichtung möglich, in den verschiedenen Versuchen genau dieselbe Wasserstoffmenge in derselben Zeit zum Calorimeter zu führen.

Wenn der Wasserstoff- und der Sauerstoffstrom regulirt, das Calorimeter mit Wasser gefüllt und die Temperatur derselben abgelesen ist, wird der Wasserstoff ausserhalb des Calorimeters angezündet; man beobachtet das Manometer, ob keine Druckänderung eingetreten ist, regulirt nöthigenfalls und führt alsdann, wenn die Secundenuhr die volle Minute angiebt, die beiden mit einander verbundenen Leitungsrohre durch die Oeffnung *a* (Fig. 1) des Calorimeters in dasselbe hinein. Nach Verlauf von drei Minuten wird der Wasserstoffstrom unterbrochen, und wenn nach einigen Minuten die Temperaturdifferenzen des Calorimeters ausgeglichen sind, wird die Temperatur desselben abgelesen. Man entleert das Wasser des Calorimeters und wiederholt den Versuch mehrmals, indem man jedesmal das Calorimeter mit Wasser von der Temperatur der Luft anfüllt. Der mittlere Werth dieser Beobachtungen, welche nur um Tausendtheile eines Grades differiren, giebt demnach die Erwärmung, welche der Verbrennung des Wasserstoffs im Calorimeter entspricht.

2) Messung der Zersetzungswärme des Ammoniumnitrits. Man wiederholt den eben besprochenen Versuch in derselben Weise, nur mit der Aenderung, dass man etwa 1 Ccm. einer concentrirten Lösung des Salzes in die Platinschale *c* (Fig. 1) des Calorimeters hineinlässt. Sobald alle Theile des Calorimeters und des Messapparats für den zu messenden Stickstoff geregelt sind und die Temperatur abgelesen ist, wird die Wärmequelle hineingeführt; nach Verlauf von $^1/_2$ bis 1 Minute beginnt die Zersetzung, welche sich durch die eintretende Gasentwicklung kundgiebt. Man lässt nun von der in der Röhre *g* (Fig. 2) sich befindenden concentrirten Lösung des Nitrits durch Oeffnen des Hahnes einige Cubikcentimeter tropfenweise in die Schale *e* fallen, notirt das verbrauchte Volum der Flüssigkeit, weil dasselbe vom scheinbar entwickelten abzuziehen ist, und unterbricht den Wasserstoffstrom genau nach dem Verlaufe der 3 Mi-

nuten. Wenn nach ein paar Minuten die Temperaturdifferenzen ausgeglichen sind, wird die Temperatur des Calorimeters abgelesen. Wird von der Temperaturerhöhung des Calorimeters diejenige abgezogen, welche nach den vorher angestellten Versuchen der Verbrennung des Wasserstoffs entspricht, so resultirt die Wärmetönung, welche aus der Zersetzung des Nitrits stammt.

3) Das Gewicht des zersetzten Salzes wird aus dem Volum des entwickelten Stickstoffs berechnet. Dieses wird durch Wägen der aus dem Behälter *D* (Fig. 2) durch den Stickstoff ausgetriebenen Wassermenge gemessen, indem die nöthigen Correctionen bezüglich Druck, Temperatur und Dampfspannung beachtet werden.

Das Detail der Versuche.

Das Calorimeter wird mit 1800 Grm. Wasser gefüllt; der Wasserwerth der verschiedenen Metalltheile desselben beträgt 73,5 Grm., und die ganze zu erwärmende Masse entspricht demnach 1873,5 Grm. Bezeichnet d die Temperaturerhöhung während des Zersetzungsversuches, d' diejenige, welche dem verbrannten Wasserstoff entspricht, dann ist $(d - d') . 1873{,}5$ die durch die Zersetzung des Ammoniumnitrits entbundene Wärme. Da ferner 1 Mol. $NO^3 . NH^4$ bei der Zersetzung 1 Mol. Stickstoff giebt, und dieses bei 0° und normalem Drucke 22290 Ccm. entspricht, wenn 1 Atom Wasserstoff gleich 1 Grm., so wird die der Zersetzung von 1 Mol. Nitrit entsprechende Wärmemenge

$$R = \frac{(d - d') . 1873{,}5 . 22290}{v_0},$$

wenn v_0 das im entsprechenden Versuche entwickelte, auf 0° und 760 Mm. Druck reducirte Volum trocknen Stickstoffs bezeichnet. Das Volum v_0 resultirt aus dem beobachteten Volum v durch die bekannte Formel

$$v_0 = v \frac{B - b}{760} \cdot \frac{1}{1 + at},$$

wenn B den Luftdruck, b die Dampfspannung bei der Temperatur t des Stickstoffs, und a den Ausdehnungscoefficient der Luft bezeichnet.

1. Versuchsreihe.

Messung der durch die Verbrennung des Wasserstoffs hinzugeführten Wärmemenge. Die Versuche wurden in der oben besprochenen Weise ausgeführt; die Wasserstoffflamme brannte in 3 Minuten; T bezeichnet die Temperatur der Luft, t_1 und t_2 diejenige des Calorimeters beim Beginn und Schluss des Versuchs.

T	t_1	t_2	d_1	
19,5	19,600	19,975	0,375	0,378
19,5	18,985	19,365	0,380	
19,5	19,365	19,745	0,380	
19,5	19,745	20,120	0,375	

In 3 Minuten wird demnach die Temperatur des Calorimeters durch die Verbrennung des Wasserstoffs um 0,378° erhöht, und dieselbe Erwärmung wird sie auch während der Dauer der Zersetzungsversuche hervorbringen.

Zersetzungsversuche. Die Erwärmung dauerte 3 Minuten; nur im Versuche No. 1527 wurde sie auf 6 Minuten ausgedehnt. Es bezeichnet T die Temperatur der Luft, t_a und t_b diejenige des Calorimeters beim Beginn und Schluss des Versuches.

No.	T	t_a	t_b	d	d_1	$d - d_1$
1523	19,6	19,112	20,505	1,393	0,378	1,015
1524	19,6	19,985	20,190	1,205	0,378	0,827
1525	19,0	18,265	19,745	1,480	0,378	1,102
1526	18,8	17,925	19,410	1,485	0,378	1,107
1527	19,8	18,865	20,875	2,010	0,756	1,254

Das beobachtete und reducirte Volum Stickstoff war in diesen Versuchen folgendes:

	t	B	v	v_0
Im Versuche No. 1523	20,0	757,5	618,9	561,5
„ „ „ 1524	20,0	757,5	505,5	458,6
„ „ „ 1525	19,5	757,5	670,9	610,2
„ „ „ 1526	20,0	757,5	680,6	617,5
„ „ „ 1527	20,1	757,5	766,2	694,9

Die letzte Spalte enthält demnach das auf 0° und 760 Mm. reducirte Volum trocknen Stickstoffgases, welches in den einzelnen Versuchen entwickelt wurde.

2. Versuchsreihe.

Messung der durch die Verbrennung des Wasserstoffs hinzugeführten Wärmemenge. Die Dauer der einzelnen Versuche war wie vorher 3 Minuten; aber die Regulirung am Manometer war etwas geändert, daher ein etwas abweichender Werth.

T	t_1	t_2	d_1	
20,0	20,105	20,475	0,870	0,368
20,0	19,835	20,200	0,365	
20,0	19,975	20,345	0,370	
20,0	19,335	19,703	0,368	

Zersetzungsversuche. Die Dauer der Versuche war ebenfalls 3 Minuten; folgende Werthe wurden beobachtet.

No.	T	t_a	t_b	d	d_1	$d - d_1$
1528	20,4	19,650	20,750	1,100	0,368	0,732
1529	20,4	19,385	20,700	1,315	0,368	0,947
1530	20,5	19,235	20,585	1,350	0,368	0,982

Das Volum des entwickelten Stickstoffs war folgendes:

	t	B	v	v_0
Im Versuche No. 1528	20,2	758,0	442,6	401,5
„ „ „ 1529	20,2	758,0	579,4	525,6
„ „ „ 1530	20,2	758,0	598,4	542,8

Resultate der Versuche. Aus der in den Tafeln enthaltenen Temperaturerhöhung $d - d_1$ und dem Volum v_0 des entsprechenden Stickstoffs berechnet man nach der oben entwickelten Formel:

$$R = \frac{(d - d_1) \cdot 1873{,}5 \cdot 22290}{v_0}$$

diejenige Wärmemenge, welche der Zersetzung von einem Molekül Ammoniumnitrit entspricht; die Resultate sind in der folgenden Tafel enthalten:

	$d - d_1$	v_0	R
Aus dem Versuche No. 1523	1°,015	561,5cc	75480c
„ „ „ „ 1524	0,827	458,6	75300
„ „ „ „ 1525	1,102	610,2	75410
„ „ „ „ 1526	1,107	617,5	74860
„ „ „ „ 1527	1,254	694,9	75420
„ „ „ „ 1528	0,732	401,5	76140
„ „ „ „ 1529	0,947	525,6	75240
„ „ „ „ 1530	0,982	542,8	75550
Der mittlere Werth	0°,996	551,6cc	75420c

Durchschnittlich ist demnach das Volum des in jedem Versuche entwickelten Stickstoffs 551,6 Ccm., und der entsprechende chemische Process bringt eine Erwärmung des Calorimeters von 0,996° hervor, während durch Verbrennung des Wasserstoffs nur eine fernere Temperaturerhöhung von 0,373° entsteht. Die entwickelte Wärmemenge entspricht für ein Molekül Nitrit 75420c; dieser Werth bedarf aber noch zwei Berichtigungen.

Da der aus dem Calorimeter austretende Stickstoff feucht und mit Wasserdampf gesättigt ist, wird durch die Gasentwicklung eine der latenten Wärme des Wasserdampfes entsprechende Wärmemenge dem Calorimeter entzogen; diese beträgt bei 20° für jedes Molekül Luft 250c. Die erste Berichtigung führt demnach zum Werth 75670c. Dieser Werth entspricht aber der Zersetzung einer concentrirten Lösung des Nitrits, und zwar enthielt meine Lösung 7,66 Grm. Salz für je 6 Grm. Wasser. Durch einen besonderen Versuch wurde nun die Wärmetönung bei der Lösung des Nitrits in dieser kleinen Wassermenge gemessen, und der Werth — 3903c für 1 Mol. Nitrit gefunden. Wenn die Zersetzungswärme auf das Salz im trocknen, festen Zustande berechnet

werden soll, so muss demnach der Werth — 3903 dem Werthe 75670^c hinzuaddirt werden, und es resultirt dann

$$-(N^2, 2H^2O) = 71770^c,$$

d. h. wenn 1 Mol. krystallisirtes Ammoniumnitrit sich in Wasser und Stickstoff umsetzt, tritt eine Wärmeentwicklung von 71770^c hervor.

Der von Hrn. Berthelot für diese Reaction gemessene Werth ist 80400^c; da aber die benutzte Methode weniger genau ist, und da diese Zahl sich nur auf einen Versuch stützt, wie ich es eben entwickelt habe, so ist sie unzweifelhaft zu gross. Noch möchte ich hinzufügen, dass ich, um mich mit der Manipulation des von mir benutzten Apparates vertraut zu machen, 14 vorläufige Zersetzungsversuche durchführte. Der Mittelwerth dieser 14 Versuche war $R = 75910^c$, während die hier mitgetheilten 8 definitiven Versuche $R = 75420^c$ gegeben haben; jene können aber als vorläufige Versuche nicht auf die volle Genauigkeit Anspruch machen, zeigen aber, dass die schliesslich gefundene Zahl nicht weit von der Wahrheit sich entfernen kann, wenigstens nicht um 8—9000 Einheiten, wie es die Berthelot'sche Zahl verlangt.

Die Wärmetönung bei der Bildung des Ammoniumnitrits aus den Elementen, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, folgt aus der Formel

$$(N^2, H^4, O^2) = 2(H^2, O) + (N^2, 2H^2O);$$

setzen wir in dieselbe die von mir gefundenen Werthe

$$(H^2, O) = 68360^c \text{ und } (N^2, 2H^2O) = -71770^c,$$

so wird die Bildungswärme des Ammoniumnitrits:

$$(N^2, H^4, O^2) = 64950^c.$$

Da ferner nach Berthelot die Lösungswärme des Nitrits — 4750^c beträgt, so wird

$$(N^2, H^4, O^2, Aq) = 60200^c,$$

welcher Werth demnach die Bildungswärme des Nitrits in wässriger Lösung ausdrückt.

B. Oxydation des Stickoxyds und Zersetzung des Stickstoffdioxyds durch Wasser.

Stickoxyd und Sauerstoff verbinden sich bekanntlich direct bei gewöhnlicher Temperatur zu Stickstoffdioxyd; der

Process ist eine wahre Verbrennung ohne vorhergehende Entzündung. Die Wärmemenge, welche diesem Process entspricht, kann demnach in derselben Weise und mit demselben Apparate bestimmt werden, wie die Verbindungswärme des Wassers und des Chlorwasserstoffs (vergl. Pogg. Ann. 148, 180).

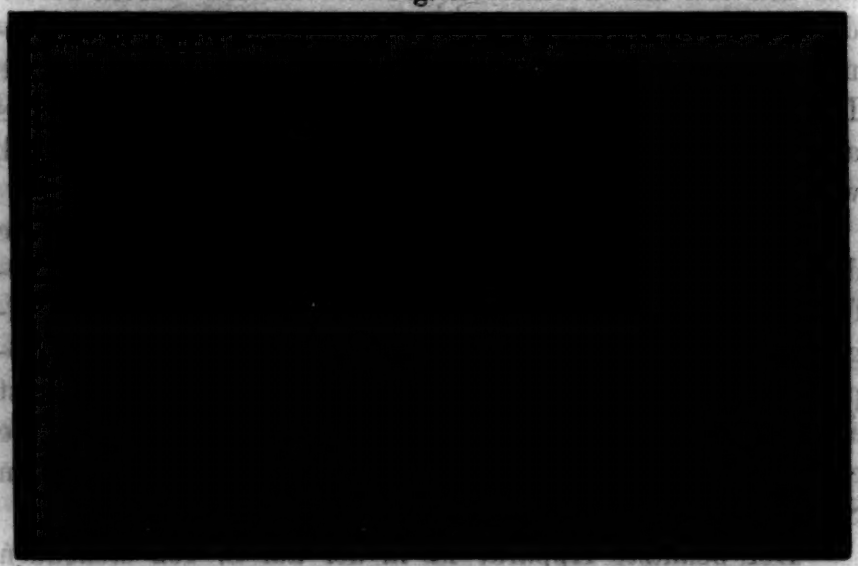
Ein kugelförmiges Gefäss aus Platin von etwa 500 Ccm. Inhalt bildet den Verbrennungsraum, der ganz vom Wasser des Calorimeters umgeben ist. Die trocknen Gase, Stickoxyd und Sauerstoff, werden mit geregelter Geschwindigkeit aus den von mir beschriebenen Gasbehältern durch besondere, dicht an einander liegende Glasröhren in den Verbrennungsraum geleitet, wo alsdann die Vereinigung stattfindet. Die entwickelte Wärme wird an's Wasser des Calorimeters abgegeben, und das Product, dampfförmiges Stickstoffdioxyd, wird zum Absorptionsapparate geleitet.

In der ersten Versuchsreihe wurde das gebildete dampfförmige Stickstoffdioxyd durch einen mit Wasser gefüllten Absorptionsapparat geleitet, und dann nach Beendigung des Versuchs mittelst Sauerstoffs oxydirt, bis der Apparat nicht mehr an Gewicht zunahm. Das Stickdioxyd ist alsdann zu Salpetersäure oxydirt und die Gewichtszunahme entspricht dem Gewichte des aus dem Stickoxyd gebildeten Salpetersäureanhydrids.

Der benutzte Apparat ist in der auf S. 462 stehenden Zeichnung, Fig. 3, skizzirt. AA_1 und BB_1 sind die beiden Gasbehälter, die Sauerstoff und Stickoxyd enthalten; durch die Trockenröhren *a* und *b* werden die Gase zum Verbrennungsraume *c* des Calorimeters *C* geführt, wo die Verbindung der Gase stattfindet. Das Product wird durch den mit Wasser gefüllten Absorptionsapparat *D* geleitet, wo das Stickstoffdioxyd absorbirt wird, während der überschüssige Sauerstoff durch die Trockenröhre *d* entweicht. Der Absorptionsapparat *D* ist ganz aus Glas ohne Verbindungstheile. Die Röhre *d* ist mit einem Aspirator verbunden, dessen Wirkung durch einen Hahn geregelt werden kann, und durch welchen der Wasserdruck im Absorptionsapparat überwunden wird, so dass der Druck im Verbrennungs-

raume c schwach negativ wird; diese Bedingung wird völlig durch Benutzung des Apparates E erreicht, denn einerseits kann man in E den Druck im Verbrennungsraume beobachten, andererseits regulirt E den Druck im Calorimeter, indem bei zu starkem Saugen des Aspirators etwas atmosphärische Luft durch E eintreten wird. Nach beendetem Versuche wird Sauerstoff durch den Verbrennungsraum geleitet, um den Rest des Stickstoffdioxyds zu entfernen und im Absorptionsapparate D die Oxydation zu vollziehen; der ganze Apparat d wird vor und nach dem Versuche gewogen;

Fig. 3.



die Zunahme an Gewicht entspricht Salpetersäureanhydrid; und da 1 Mol. N^2O^5 oder 108 Grm. durch Oxydation von 2 Mol. NO entstehen, so entspricht demnach eine Gewichtszunahme von 54 Grm. einem Molekül NO.

In der folgenden Tafel bezeichnet T die Temperatur der Luft, t_a und t_b die Temperatur vor und nach dem Versuche, v die Gewichtszunahme des Absorptionsapparates und R die Wärmetönung auf 1 Mol. NO berechnet.

(NO, O)

No.	T	t_a	t_b	v	R
1531	19,0	18,320	19,235	6,22 Grm.	19542^c
1532	19,2	18,340	19,900	10,22 „	19513

Der Wasserwerth des Calorimeters betrug 2460 Grm., und die Formel zur Berechnung der Wärmetönung für das Molekül NO wird demnach

$$R = \frac{2460 \cdot 54}{v}(t_b - t_a).$$

In der zweiten Versuchsreihe wurde das während des Versuches gebildete Stickstoffdioxyd in ein zweites Calorimeter geführt, wo es von einer grossen Wassermenge absorbirt wurde, und wo zugleich die Wärmetönung der Absorption gemessen werden konnte. Der Absorptionsapparat ist ein Platinkolben von 1500 Ccm. Inhalt, mit 1200 Grm. Wasser angefüllt. Nach Beendigung des Versuches wurde die im Absorptionsapparate gebildete Säure untersucht, einerseits wurde sie mittelst übermangansaurem Kali titrirt, um die Quantität der gebildeten salpetrigen Säure zu messen, andererseits durch Neutralisation mittelst titrirter Barytlösung, um die Quantität der beiden gebildeten Säuren gemeinschaftlich zu messen. Berechnet man nun aus diesen Beobachtungen einerseits dasjenige Gewicht der gebildeten Säurelösung, welches ein Molekül Barythydrat BaO^2H^2 zu neutralisiren vermag, andererseits dasjenige Gewicht der Säure, welches ein Atom Sauerstoff aus dem übermangansauren Kali aufzunehmen vermag, dann erhält man bis auf weniger als ein Tausendstel genau dieselben Zahlen, z. B. 10802 und 10811 Grm. Es zeigt diese Uebereinstimmung, dass die Sauerstoffmenge, welche diese stark verdünnte Lösung während des Versuches aufgenommen hat, für jedes Mol. NO nur 0,0004 Atome beträgt und in der Berechnung der Versuche ganz vernachlässigt werden kann. Die entstandene Lösung ist demnach als eine Mischung von NO^3H und NO^2H nach gleichen Molekülen anzusehen.

Der benutzte Apparat ist in der auf S. 464 stehenden Zeichnung, Fig. 4, skizzirt, doch sind die Gasbehälter weggelassen. *C* ist das erste Calorimeter, in welchem das Stickstoffdioxyd gebildet wird, *D* das zweite Calorimeter, in welchem die Absorption desselben durch Wasser stattfindet; *E* ist ein kleiner, mit Wasser gefüllter Apparat, welcher als Controle für die völlige Absorption des Stickstoffdioxyds

dient, indem ein Aspirator einen schwachen Luftstrom vom Calorimeter *D* durch *E* hindurchführt. Das Wasser dieses Apparates zeigt nach dem Versuche eine schwach saure Reaction; die vom Luftstrom mitgeführte Säure beträgt ein paar Promille.

Das erste Calorimeter *C* ist dasselbe wie in der ersten Versuchsreihe, sein Wasserwerth beträgt 2460 Grm. Das zweite Calorimeter *D* enthält 1200 Grm. Wasser und hat einen Wasserwerth von 1216 Grm. Das Gewicht der durch die Absorption entstandenen Säurelösung war in den beiden Versuchen No. 1533—34, deren Detail unten gegeben ist, 1210,1 und 1210,2 Grm. In den folgenden Tafeln haben *T*, t_a, t_b und *R* dieselbe Bedeutung wie oben; ferner ist t_1 und t_2 die Temperatur des zweiten Calorimeters beim Anfang und Schluss des Versuches; *m* bezeichnet das Moleculargewicht der im Calorimeter *D* entstandenen Säurelösung, d. h. dasjenige Gewicht der Lösung, welches 1 Mol. BaO^2H^2 zu neutralisiren vermag, schliesslich ist R_1 die Wärmetönung im zweiten Calorimeter auf das Doppelmolekül N^2O^4 berechnet. Es wird dann

Fig. 4.

$$R = (NO, O) = \frac{m}{2 \cdot 1210} (t_b - t_a)\, 2460^c.$$

$$R_1 = (N^2O^4, Aq) = \frac{m}{1210} (t_2 - t_1)\, 1216^c.$$

(NO, O)

No.	*T*	t_a	t_b	*R*
1533	18,9	17,993	19,760	19420^c
1534	18,2	17,340	19,115	19800

(N^2O^4, Aq)

	T	t_1	t_2	m	R
ad No. 1533	18,9	18,227	19,655	10811 Grm.	15514^c
„ „ 1534	18,2	17,650	19,055	10976 „	15500

Die besprochenen Versuche No. 1531—34 geben als Wärmetönung bei der Bildung von gasförmigem Stickstoffdioxyd aus Stickoxyd und Sauerstoff:

$$(NO, O) = \left\{\begin{array}{l} 19542^c \\ 19513 \\ 19420 \\ 19800 \end{array}\right\} = 19570^c$$

und als Absorptionswärme des Stickstoffdioxyds:

$$(N^2O^4, Aq) = 15510^c.$$

C. Oxydation von Stickstoffdioxyd zu Salpersäure in wässriger Lösung.

Die Oxydation des Stickstoffdioxyds zu Salpetersäure wurde in zweierlei Weise vollzogen, erstens durch Chlorgas, zweitens mittelst einer Lösung von übermangansaurem Kali.

1. Methode: Oxydation mittelst Chlorgas. Eine wässrige Lösung von Stickstoffdioxyd, die ein Doppelmolekül N^2O^4 in etwa 22600 Grm. Wasser enthielt, wurde im Calorimeter mit Chlorgas behandelt, und die Wärmetönung gemessen. Für jeden Versuch wurden 1210 Grm. der Flüssigkeit benutzt. Im Versuche No. 1535 war das Gewicht des absorbirten Chlorgases etwa 3,8 Grm., im nächsten Versuche etwa 2,5 Grm. Das Gewicht der resultirenden Flüssigkeit, welches unten mit A bezeichnet ist, war demnach in den beiden Versuchen 1213,8 und 1212,5 Grm. Der Wasserwerth des Calorimeters war 1216 Grm. Das genaue Gewicht des absorbirten Chlors wurde durch Titrirung mit einer Silbernitratlösung, dessen Molekül gleich 10180 Grm., gemessen. Bezeichnet a das Gewicht der zum Titriren benutzten Flüssigkeit, b das entsprechende Gewicht der Silber-

nitratlösung[1]), dann ist die Wärmetönung auf ein Molekül Chlor berechnet:

$$R = 2 \cdot 1216 \frac{10180}{b} \cdot \frac{a}{A} (t_2 - t_1).$$

In zwei Versuchen wurden die folgenden Werthe beobachtet:

(N^2O^4Aq, Cl^2)

No.	T	t_1	t_2	a	b	R
1535	15,5	14,845	16,100	39,79 Grm.	35,65 Grm.	28588^c
1536	15,5	15,100	15,912	39,78 „	23,13 „	28526

Die Reaction ist aus den folgenden Gliedern zusammengesetzt:

$$R = (N^2O^4Aq, O) + 2(Cl, H, Aq) - (H^2, O).$$

Wenn in dieser Formel nach meinen Messungen

$$2(Cl, H, Aq) = 78640^c$$
$$(H^2, O) \quad = 68360^c$$

gesetzt wird, dann resultirt die Oxydationswärme

$$(N^2O^4Aq, O) = 18277^c,$$

d. h. die Wärmetönung bei der Oxydation einer wässrigen Lösung von Stickstoffdioxyd mittelst Sauerstoffgas beträgt für jedes Atom Sauerstoff 18277^c.

2. Methode: Oxydation mittelst übermangansaurem Kali. Eine wässrige Lösung von übermangansaurem Kali, die in 450 Grm. $^1/_{250}$ Mol. $Mn^2O^8K^2$ enthielt, wurde mit einer wässrigen Lösung von Stickstoffdioxyd völlig reducirt. Die letzte Lösung enthielt in 450 Grm. etwas mehr Stickstoffdioxyd, als zur Reduction nöthig. Die Mischung der Flüssigkeiten wurde in dem von mir beschriebenen Mischungscalorimeter (Pogg. Ann. **148**, 88) vollzogen und die Wärmetönung gemessen. Jedes der beiden Gefässe wurde

[1]) Seit vielen Jahren pflege ich stets bei Titriranalysen den Verbrauch der Flüssigkeiten nicht nach Volumen, sondern nach Gewicht zu messen. Bei Anwendung einer zweckmässigen Wage lässt sich die Arbeit gewöhnlich eben so schnell und mit grösserer Genauigkeit, als die Maassanalyse es erlaubt, durchführen.

mit 450 Grm. Flüssigkeit beschickt. Die Berechnung der entwickelten Wärmemenge geschieht nach der Formel

$$R = 50\,[449\,(t_b - t_a) + 457\,(t_c - t_b)]$$

und entspricht dann der Oxydation von N^2O^4Aq mittelst übermangansauren Kalis.

(N^2O^4Aq, $^1/_5\,K^2Mn^2O^8Aq$)

No.	T	t_a	t_b	t_c	R
1537	19,0	19,155	18,515	19,495	30030^c
1538	19,0	19,350	18,545	19,610	30165

Ein Theil der entwickelten Wärme entspringt aus der Reduction des übermangansauren Kalis; für die Reduction desselben in salpetersaurer Lösung ist dieser Theil der Wärmetönung 11730^c für jedes aufgenommene Sauerstoffatom (vgl. Pogg. Ann. **151,** 211), und die Oxydationswärme der Stickstoffdioxydlösung wird dann die Differenz zwischen R und 11730^c, d. h. 18367^c.

Die beiden Methoden haben demnach übereinstimmende Resultate gegeben, und es wird

$$(N^2O^4Aq, O) = \left\{\begin{matrix}18277^c\\18367\end{matrix}\right\} = 18320^c,$$

d. h. wenn eine wässrige Lösung vom Stickstoffdioxyd durch Sauerstoffgas oxydirt wird, beträgt die Wärmetönung für jedes absorbirte Atom Sauerstoff 18320^c.

D. Zersetzung des Stickstoffoxyduls.

Die Bildungswärme des Stickstoffoxyduls wurde durch zwei Versuche ermittelt, erstens wurde Stickstoffoxydul in einer Atmosphäre von Wasserstoff verbrannt, zweitens Kohlenoxyd in einer Atmosphäre von Stickstoffoxydul. Die Versuche wurden mit demselben Apparate ausgeführt, welchen ich benutzt habe, um die Verbrennungswärme des Wasserstoffs und des Kohlenoxyds zu messen (Pogg. Ann. **148,** 368), und zwar wurden sie gleichzeitig mit diesen Versuchen im Jahre 1872 angestellt.

Wenn einerseits Sauerstoff, andererseits Stickstoffoxydul in einer Wasserstoffatmosphäre verbrennen, dann giebt die Differenz der Wärmetönungen in diesen beiden Versuchen die Wärmetönung bei der Zersetzung des Stickstoffoxyduls in Stickstoff und Sauerstoff.

Der Verbrennungsversuch in Wasserstoff gab folgendes Resultat:

No. 1539	$(H^2, O) - (N^2, O)$
T	18°,3
t_a	16,210
t_b	21,193
a	0,045 Grm.
b	0,103 „
c	0,115 „
d	2,314 „

Der Wasserwerth des Calorimeters war 2468 Grm. Nach der l. c. beschriebenen Methode zur Berechnung der Wärmetönung wird dieselbe für 1 Mol. N^2O:

$$R = 18 \cdot \frac{\left(2468 + \frac{d}{2}\right)(t_b - t_a) + 593 \cdot b}{a + b + c + d} = 86370^c.$$

Wird dieser Werth von 68360^c, d. h. die Bildungswärme von 1 Mol. Wasser, abgezogen, so resultirt

$$(N^2, O) = -18010^c.$$

Bei der Verbrennung des Stickstoffoxyduls im Wasserstoff bildet sich eine kleine Menge Stickstoffdioxyd, und das Resultat ist demnach mit einer kleinen Ungenauigkeit behaftet.

Im zweiten Versuche wurde Kohlenoxyd in einer Atmosphäre von Stickstoffoxydul verbrannt. Das Gewicht der gebildeten Kohlensäure wurde durch Absorption mittelst Kalihydrat bestimmt, nachdem die Luft zuvor durch schwefelsaures Eisenoxydul von Stickstoffdioxyd befreit worden war; denn diese Verbindung bildet sich in merklicher Menge bei der Verbrennung des Kohlenoxyds.

No. 1540	(CO, O) — N^2, O)
T	17°,3
t_a	16,240
t_b	18,300
CO_2	2,610 Grm.

Der Wasserwerth des Calorimeters war 2460 Grm. Die Wärmetönung auf 1 Mol. CO^2, gleich 44 Grm., wird dann:

$$(CO, O) - (N^2, O) = 2460\,(t_b - t_a)\,\frac{44}{2{,}610} = 85430^c.$$

Da die Verbrennungswärme des Kohlenoxyds nach meinen Untersuchungen 66810^c beträgt, so wird

$$(N^2, O) = -18620^c.$$

Dieser Werth stimmt einigermaassen mit dem oben gefundenen — 18010^c überein; das Auftreten einer kleinen Menge Stickstoffdioxyd macht das Resultat immer etwas unsicher. Ich werde bis auf Weiteres den mittleren Werth

$$(N^2, O) = -18320^c$$

benutzen. Favre fand für diese Reaction (Ann. chim. phys. [3] **36**, 5) den Werth — 17450^c.

E. Bildungswärme des Ammoniaks.

Aus Hrn. Berthelot's Untersuchungen (Compt. rend. **89**, 877) geht hervor, dass die Reaction von Chlor auf Ammoniak nicht in der Art verläuft, wie vorher angenommen, indem das entbundene Volum Stickstoff nicht der absorbirten Chlormenge entspricht. Da diese Reaction bis jetzt als Grundlage für die Bestimmung der Bildungswärme des Ammoniaks benutzt worden ist, so wird diese Bestimmung ungenau, und Hr. Berthelot hat deshalb die Bildungswärme des Ammoniaks aus der Verbrennungswärme desselben berechnet. Da die Abweichung von dem älteren Werthe sehr bedeutend ist, und da die Bildungswärme des Ammoniakgases zur Berechnung der Bildungswärme des Stickoxyds benutzt werden muss, so schien es mir nothwendig, die von Hrn. Berthelot durchgeführten Verbrennungsversuche mit

Ammoniak zu wiederholen, um über diesen Punkt entscheiden zu können.

Die Verbrennung des Ammoniaks wurde in dem oben Fig. 1 abgebildeten und näher beschriebenen Apparate vollzogen. Aus dem Apparate wurden die Theile *b* und *c* entfernt und der Tubus a_1 mit einem Kork verschlossen, durch welchen 2 enge, dünnwandige, mit Platinaspitzen versehene Glasröhren die beiden Gase, Ammoniak und Sauerstoff, in den Verbrennungsraum mit geregelter Geschwindigkeit hineinführten. Die beiden Glasröhren waren galgenförmig gebogen und der längere Schenkel derselben erhob sich über die Flüssigkeit des Gefässes *A A*, welches in diesen Versuchen unten geschlossen war. Die Gase wurden getrocknet und getrennt in den Verbrennungsraum hineingeführt und durch einen Inductionsfunken angezündet; das gebildete Wasser verdichtete sich im Behälter *d*, der ausgeschiedene Stickstoff und der überschüssige Sauerstoff passirten die spiralförmige Röhre und eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre. Das Gewicht des verbrannten Ammoniaks wurde durch Wägen des ganzen Platinapparates vor und nach den Versuchen bestimmt, indem die Bildung einer geringen Menge Salpetersäure berücksichtigt wurde. Die gebildete Flüssigkeit wurde untersucht; sie enthielt (siehe unten) eine Quantität Salpetersäure, welche 2 bis 9 Tausendstel des verbrannten Ammoniaks entsprach, eine nicht zu bestimmende Spur von salpetriger Säure und einige Milligramm Ammoniak; nur in der einen Versuchsreihe war die Ammoniakmenge etwa $^1/_2$ Proc. der verbrannten Quantität, weil der Inductionsfunken ein paar Secunden zu spät kam. In den unten folgenden 3 Versuchsreihen, die 8 Verbrennungsversuche umfassen, wurden im Ganzen 34,35 Grm. Wasser gebildet; d. h. etwa 28 Liter Ammoniakgas verbrannt. Die Versuche wurden ganz in derselben Weise wie die Versuche No. 506—7 (Pogg. Ann. **148**, 372 ff.) mit Wasserstoff und Sauerstoff ausgeführt, und dort habe ich die Methode zur Berechnung der Resultate entwickelt.

Das Calorimeter war in allen Versuchen mit 2800 Grm. Wasser gefüllt, und der calorimetrische Werth des gefüllten

Calorimeters betrug 2853 Grm. In den folgenden Tafeln bezeichnen:

T, t_1, t_2, wie vorher, die Temperatur der Luft und diejenige des Calorimeters beim Anfang und Schluss des Versuches;

d die Gewichtszunahme des Platinapparates durch die gebildeten Producte;

b diejenige des Chlorcalciumrohres;

e und f das Gewicht des im gebildeten Wasser enthaltenen Gewichts Salpetersäureanhydrid und Ammoniak.

Die Grössen d, b, e und f wurden für je 2 oder 3 Verbrennungsversuche gemeinschaftlich bestimmt (vergl. l. c.).

No.	T	t_1	t_2	d	b	
1541	19,0	16,500	22,049			
1542	19,3	16,712	21,507	13,256 Grm.	0,288 Grm.	$e = 0{,}156$ Grm.
1543	19,1	16,720	22,008			$f = 0{,}005$ „
1544	19,0	16,120	22,094			
1545	19,0	16,685	21,637	12,164 „	0,221 „	$e = 0{,}064$ „
1546	19,0	17,262	20,770			$f = 0{,}066$ „
1547	19,1	16,420	21,712	8,597 „	0,171 „	$e = 0{,}057$ „
1540	19,1	16,700	21,585			$f = 0{,}002$ „

Die Berechnung der Versuche ist in der folgenden Tabelle gegeben; die scheinbare Wärmetönung jeden Versuches ist $2853\,(t_2 - t_1)$; diejenige jeder Gruppe $\Sigma . 2853\,(t_2 - t_1)$; dieser Werth verlangt 4 Ergänzungen, nämlich m für die Erwärmung des gebildeten Wassers (vergl. l. c.); $593 . b$ für die latente Wärme des an das Chlorcalciumrohr abgegebenen Wasserdampfes; ferner $-n$ für die Bildung der geringen Menge Salpetersäure (e), und $-o$ für die Absorption der geringen Menge Ammoniak (f). Das Gewicht des gebildeten Wassers wird dann $d + b - e - f$, und die Wärmetönung auf 1 Mol. NH^3 berechnet, wird für jede Versuchsgruppe:

$$R = 27 \cdot \frac{\Sigma . 2853\,(t_2 - t_1) + m + 593\,b - n - o}{d + b - e - f},$$

indem 1 Mol. NH^3 durch Verbrennung 27 Grm. Wasser giebt.

	No. 1541—43	No. 1544—46	No. 1547—48
$\Sigma 2853\,(t_2 - t_1)$	44599^c	41180^c	29035^c
m	102	87	44
$593\,.\,b$	171	131	101
n	— 42	— 17	— 15
o	— 7	— 51	— 3
C	44823^c	41330^c	29162^c
$d + b - e - f$	13,383 Grm.	12,255 Grm.	8,709 Grm.
R	90430^c	91057^c	90408^c

Die 3 Versuchsreihen gaben demnach folgende Resultate:

Gebildete Wassermenge.	Entbundene Wärmemenge.	Verbrennungswärme für 1 Mol. NH^3.
13,383 Grm.	44823^c	90430^c
12,255 „	41330	91057
8,709 „	29162	90408
34,347 Grm.	115315^c	90648^c

Die Verbrennungswärme des Ammoniaks ist demnach 90648^c. Hr. Berthelot hat l. c. einen etwas höheren Werth, nämlich 91300^c, die Differenz beträgt doch nur 7 Promille; in seinen 5 Versuchen wurden im Ganzen nur 4,83 Grm. Wasser gebildet.

Da die Bildungswärme des Wassers nach meinen Versuchen 68360^c beträgt, so wird die Bildungswärme des Ammoniaks:

$$(N, H^3) = {}^3/_2 \,.\, 68360^c - 90650^c = 11890^c.$$

Die Absorptionswärme des Ammoniaks ist nach meinen Versuchen No. 516—18 8440^c, und die älteren Werthe für die Bildungswärme des Ammoniaks sind demnach durch die folgenden zu ersetzen:

$$(N, H^3) = 11890^c$$
$$(NH^3, Aq) = 8440$$
$$(N, H^3, Aq) = 20330.$$

F. Berechnung der Hauptresultate.

Die oben mitgetheilten Untersuchungen haben die Wärmetönungen für die folgenden 6 Processe gegeben:

	Reaction.	Wärmetönung.	Erklärungen.
a	(N^2, H^4, O^2)	64950^c	Bildung von Ammoniumnitrit aus den Elementen.
b	(N^2O^2, O^2)	39140	Bildung von dampfförmigem Stickstoffdioxyd aus Stickoxyd und Sauerstoff.
c	(N^2O^4, Aq)	15510	Absorption von Stickstoffdioxyd durch Wasser.
d	(N^2O^4Aq, O)	18320	Oxydation einer wässrigen Lösung von Stickstoffdioxyd durch Sauerstoff.
e	(N^2, O)	—18315	Bildung von Stickstoffoxydul aus den Elementen.
f	(N, H^3)	+11890	Bildung von Ammoniak aus den Elementen.

Die gewonnenen Resultate können nun folgendermaassen zur Berechnung der Bildungswärme der Oxyde und Säuren des Stickstoffs benutzt werden.

1. Salpetersäure. Aus den Werthen *b*, *c* und *d* folgt die Wärmetönung bei der Bildung von Salpetersäure in wässriger Lösung aus Stickstoffoxyd und Sauerstoff; sie wird die Summe der drei Werthe, denn es ist

$$(N^2O^2, O^2) + (N^2O^4, Aq) + (N^2O^4Aq, O) = (N^2O^2, O^3, Aq).$$

Nach dem in der Tafel enthaltenen Werthe wird dann

$$(N^2O^2, O^3, Aq) = 72970^c.$$

Die Reaction bei der Absorption des Stickstoffdioxyds durch Wasser kann in verschiedener Art aufgefasst werden, aber die resultirende Wärmetönung für die Bildung der Salpetersäure ist unabhängig von jeder Hypothese; etwas anders verhält es sich, wenn man aus den Werthen *b*, *c* und *d* die Bildungswärme der salpetrigen Säure berechnen will.

2. Salpetrige Säure. Bei der Absorption von Stickstoffdioxyd in Wasser könnte der Process auf zweierlei Art verlaufen; einerseits nach der Formel

$$2\,N^2O^4 + Aq = N^2O^5Aq + N^2O^3Aq,$$

indem sich Salpetersäure und salpetrige Säure bildete; andererseits nach der Formel

$$3\,N^2O^4 + Aq = N^2O^2 + 2\,N^2O^5Aq,$$

wenn die Producte Stickoxyd und Salpetersäure wären.

Es lässt sich nun beweisen, dass der letztgenannte Process nicht in verdünnten Lösungen, wie sie bei den calorimetrischen Versuchen benutzt worden sind, stattfinden kann. Die letzte Reaction würde nämlich der folgenden Wärmetönung entsprechen:

$$3\,(N^2O^4, Aq) = -(N^2O^2, O^2) + 2\,(N^2O^4, O, Aq);$$

da nun aber

$$(N^2O^4, O, Aq) = (N^2O^4, Aq) + (N^2O^4Aq, O),$$

so würde durch Combinirung dieser beiden Gleichungen die folgende entstehen:

$$(N^2O^2, O^2) + (N^2O^4, Aq) = 2\,(N^2O^4Aq, O),$$

d. h. $b + c = 2d$.

Nun ist aber $b + c = 54650^c$, während $2d = 36640^c$, und die Gleichung $b + c = 2d$ ist demnach nicht befriedigt; es folgt daraus, dass die Zersetzung nicht die supponirte sein kann, und dass demnach die Zersetzung von Stickstoffdioxyd bei der Gegenwart einer grösseren Wassermenge Salpetersäure und salpetrige Säure liefert; d. h. dass

$$2\,N^2O^4Aq = N^2O^5Aq + N^2O^3Aq.$$

Die Wärmetönung wird für diese Reaction:

$$2\,(N^2O^4, Aq) = -2\,(N^2O^2, O^2) + (N^2O^3, O^3, Aq) + (N^2O^3, O, Aq),$$

und für das letzte Glied der rechten Seite der Gleichung erhält man den Werth:

$$(N^2O^3, O, Aq) = 2.b + 2.c - (N^2O^3, O^3, Aq) = 36330^c,$$

wenn wir für (N^2O^3, O^3, Aq) den oben gefundenen Werth 72970^c benutzen. Die Wärmetönung bei der Bildung von wässriger salpetriger Säure aus Stickstoffoxyd und Sauerstoff ist deshalb

$$(N^2O^3, O, Aq) = 36330^c.$$

Nun ist ferner

$$(N^2O^3, O, Aq) + (H^2, O) = 2\,(NO, O, H, Aq),$$

und die Wärmetönung bei der Bildung von Salpetrigsäurehydrat in wässriger Lösung wird, indem $(H^2, O) = 68360^c$,

$$(NO, O, H, Aq) = 52345^c.$$

3. Stickoxyd. Die Wärmetönung bei der Bildung des Ammoniumnitrits aus den Elementen ist nach der Tafel $a = 64950^c$, gleichgültig, ob die Verbindung direct oder indirect geschieht; man kann demnach die folgende Gleichung bilden:

$$(N^2, H^4, O^2) + (N^2H^4O^2, Aq) = (N, H^3, Aq) + (N, O^2, H, Aq) + (NH^3Aq, NO^2HAq),$$

und aus derselben das noch unbekannte Glied (N, O^2, H, Aq) berechnen. Es ist

$$\left.\begin{aligned}(N^2, H^4, O^2) &= 64950^c\\ (N, H^3, Aq) &= 20330\end{aligned}\right\} \text{Thomsen,}$$

$$\left.\begin{aligned}(N^2H^4O^2, Aq) &= -4750\\ (NH^3Aq, NO^2HAq) &= +9100\end{aligned}\right\} \text{Berthelot,}$$

und mit diesen Werthen giebt die obige Gleichung:

$$(N, O^2, H, Aq) = 30770^c.$$

Da nun ferner

$$(N, O^2, H, Aq) = (N, O) + (NO, O, H, Aq),$$

und da wir für das letzte Glied oben 52345^c fanden, so wird die Bildungswärme des Stickoxyds

$$(N, O) = -21575^c.$$

Dieser Werth mit den oben berechneten combinirt giebt alsdann die Wärme bei der Bildung der Oxyde und Säuren des Stickstoffs:

Reaction.	Wärmetönung.	Erklärungen.
(N^2, O)	-18320^c	Gasförmige Producte.
(N^2, O^2)	-43150	
(N^2, O^4)	-4010	
(N^2, O^3, Aq)	-6820	Wässrige Lösungen.
(N^2, O^4, Aq)	$+11500$	
(N^2, O^5, Aq)	$+29820$	

Da die 5 letzten Werthe theilweise auf die Wärmetönung bei der Zersetzung des Ammoniumnitrits in Stick-

stoff und Wasser fussen, und da meine Messung dieses Werthes von derjenigen Hrn. Berthelot's um 8630^c differirt, werden seine Angaben für diese Reactionen um etwa das Doppelte dieser Differenz von den meinigen abweichen.

G. Tabellarische Zusammenstellung der Bildungswärme der Oxyde und Säuren des Stickstoffs, der Ammoniaksalze und der Nitrate.

1. Oxyde und Säuren des Stickstoffs.

	Reaction.	Wärmetönung.	Erklärungen.
Stickstoffoxydul	(N^2, O)	-18320^c	
	(N, NO)	$+3255$	
	$(N^2O, 2H^2O)$	-30260	Product: $NH^4.NO^3$
Stickoxyd	(N, O)	-21575	
	(N^2O, O)	-24830	Product: $2NO$
Salpetrige Säure	(N^2, O^3, Aq)	-6820	
	(N^2O^2, O, Aq)	$+36330$	Aus Stickoxyd geb.
	(N, O^2, H, Aq)	$+30770$	
	(NO, O, H, Aq)	$+52345$	Aus Stickoxyd geb.
	$(N^2, 2H^2O)$	-71770	Product: $NH^4.NO^2$
Stickstoffdioxyd	(N, O^2)	-2005	Prod. dampfförmig.
	(NO, O)	$+19570$	Aus Stickoxyd geb.
	(NO^2, Aq)	$+7755$	Absorptionswärme.
Salpetersäure	(N^2, O^5, Aq)	$+29820$	Bildung von N^2O^5 in wässr. Lösung aus N^2, N^2O, N^2O^2 und N^2O^4.
	(N^2O, O^4, Aq)	$+48140$	
	(N^2O^2, O^3, Aq)	$+72970$	
	(N^2O^4, O, Aq)	$+33830$	
	(N, O^3, H)	$+41510$	Bildung d. Hydrats NO^3H aus N, NO und NO^2.
	(NO, O^2, H)	$+63085$	
	(NO^2, O, H)	$+43515$	
	(N^2O^4, O, H^2O)	$+18670$	
	(NO^3H, Aq)	$+7580$	Lösungsw. d. Hydr.
	(N, O^3, H, Aq)	$+49090$	Bildung d. Hydrats NO^3H in wässriger Lösung aus N, NO, NO^2 u. NO^2HAq.
	(NO, O^2, H, Aq)	$+70665$	
	(NO^2, O, H, Aq)	$+51095$	
	(NO^2HAq, O)	$+18320$	

2. Ammoniak und Ammoniaksalze.

Reaction.	Wärmetönung.	Erklärungen.
(N, H^3)	11890^c	Gasförmiges Product.
(NH^3, Aq)	8440	Lösungswärme.
(N, H^3, Aq)	20330	Bildung in wässr. Lösung.
$(2\,NH^3Aq, SO^4H^2Aq)$	28150	Neutralisationswärme der Ammoniaklösung.
(NH^3Aq, SO^4H^2Aq)	13370	
(NH^3Aq, NO^3HAq)	12320	
$(NH^3Aq, HClAq)$	12270	
(NH^3Aq, H^2SAq)	6190	
$(2\,NH^3, H^2SO^4)$	65250	Bildg. krystallisirter Ammoniaksalze aus gasförmigem Ammoniak u. Säurehydrate oder Wasserstoffsäuren.
(NH^3, HNO^3)	34660	
(NH^3, HCl)	41910	
(NH^3, HBr)	45030	
(NH^3, HJ)	43460	
(NH^3, H^2S)	22630	
(N^2, H^4, O^3)	88060	Bildg. krystallisirter Ammoniaksalze aus den Elementen.
(N^2, H^4, O^2)	64950	
(N, H^4, Cl)	75800	
(N, H^4, Br)	65360	
(N, H^4, J)	49310	
(N, H^5, S)	39030	

3. Nitrate.

(K, N, O^3)	119480^c	Bildung von wasserfreien Nitraten aus den Elementen.
(Na, N, O^3)	111250	
(Li, N, O^3)	111620	
(Tl, N, O^3)	58150	
(Ag, N, O^3)	28740	
(Ba, N^2, O^6)	225740	
(Sr, N^2, O^6)	219850.	
(Ca, N^2, O^6)	203230	
(Pb, N^2, O^6)	105500	

Die Wärmetönung bei der Bildung der Nitrate nach der Formel (R, O^2, N^2O^4), sowie auch die Lösungswärme dieser Salze habe ich schon in der Abhandlung XXXI,

Tabelle 11 gegeben (dies. Journ. [2] **21**, 67). Bezüglich der Neutralisationswärme der Salpetersäure vergleiche Tabelle 7 derselben Abhandlung.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, März 1880.

Ueber die Ursache der sauren Reaction der thierischen Gewebe nach dem Tode;

von

Marie Ekunina.

Es ist eine bekannte und wiederholt constatirte Thatsache, dass die sämmtlichen Gewebe des Thierkörpers intra vitam mehr oder weniger alkalische Reaction zeigen, und dass kurze Zeit nach dem Tode dieselbe in saure Reaction umschlägt. Da aus verschiedenen Geweben des todten Organismus in grösseren oder geringeren Quantitäten Milchsäure erhalten wurde, so ist die Ansicht vielfach ausgesprochen und fast allgemein angenommen worden, dass die postmortale saure Reaction der Gewebe eben in der Bildung der Milchsäure seinen Grund hat.

Die zahlreichen und nach verschiedenen Richtungen hin in den letzten Jahren über die Fäulniss angestellten Untersuchungen haben zu dem Ergebniss geführt, dass die Fäulniss bewirkenden Mikroorganismen nicht allein im Darmrohr des Menschen und der höher stehenden Thiere, sondern auch deren Keime in sämmtlichen Geweben des Thierkörpers, namentlich aber in dem Pankreas und der Leber in ungeheurer Menge sich vorfinden. Es wurde ferner durch diese Untersuchungen festgestellt, dass diese Organe nach dem Tode des Thieres bei der Bruttemperatur sich selbst überlassen, sofort in Fäulniss übergehen, so dass in wenigen Stunden (3—5) die ersten charakteristischen Producte derselben, d. h. die flüchtigen Fettsäuren und die Reductions-

gase aus solchen Geweben erhalten wurden. Die flüchtigen Fettsäuren, von der Capronsäure bis zur Essigsäure hinab, sind charakteristische Spaltungsproducte des Eiweisses durch die Fäulniss, und ebenso ein charakteristisches Zersetzungsproduct der verschiedenen Kohlehydrate durch die Spaltpilze ist die Milchsäure. Als ein Zersetzungsproduct der Proteïnstoffe durch die Spaltpilze wurde aber bis jetzt nie Milchsäure erhalten, während umgekehrt einige von den flüchtigen Fettsäuren, namentlich Buttersäure, durch die weitere Gährung der Milchsäure entsteht.

Auf Grund der bisherigen Untersuchungen kann man mit Sicherheit annehmen, dass die gleich nach dem Tode eines Thieres eintretende Säurebildung die Folge des nunmehr beginnenden Lebens der Spaltpilze in den Geweben ist. Da nun die sämmtlichen Säfte der thierischen Gewebe nicht allein gelöstes Eiweiss, sondern auch Kohlehydrate (Glycogen, Inosit, Traubenzucker) enthalten, so müsste man annehmen, dass die auch nach dem Tode aus den Geweben isolirte Milchsäure durch den Lebensprocess der Bacterien aus den in den Geweben enthaltenen Kohlehydraten gebildet werde. Sollte es sich aber herausstellen, dass die zuerst nach dem Tode auftretende Säure nicht Milch-, sondern eine oder mehrere flüchtige Fettsäuren wären, so konnte man mit ebenso grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass die letzteren nicht von der Zersetzung der Kohlehydrate, sondern des Eiweisses durch die Spaltpilze herstammen. Um nun zu erfahren, ob Milchsäure oder flüchtige Fettsäuren zuerst nach dem Tode auftreten, wurden verschiedene Organe, als wie: Leber, Muskel, Lunge und Pankreas sowohl in möglichst frischem Zustande, als wie auch nach kürzer oder länger dauernder Fäulniss auf ihren Gehalt an Milch- und flüchtigen Fettsäuren untersucht. Später beschränkte ich mich auf das an Kohlehydraten reichste Gewebe, nämlich die Leber, da nur aus diesem Organe die nicht flüchtigen Säuren in zu Analysen hinreichender Menge erhalten werden konnten. Die Untersuchung geschah auf folgende Weise. $1^1/_2$ Kilo frische, noch warme, schwach alkalisch reagirende Ochsenleber wurde klein zerhackt, mit 4 Liter destillirten

Wassers übergossen, durch ein Tuch filtrirt, das Filtrat mit 100 Grm. conc. H_2SO_4 versetzt und destillirt. Der Retortenrückstand wurde mit Aether geschüttelt, die ätherische Lösung von der wässrigen getrennt und der Aether abdestillirt. Der vom Aether hinterlassene Rückstand wurde mit Zinkoxyd gekocht, filtrirt und eingedampft. Aus der minimalen Menge des syrupigen Rückstandes schieden sich beim Stehen in der Kälte einige wenige Krystalle aus, die unter dem Mikroskop aber keine Aehnlichkeit mit dem Zinklactat hatten. Wegen der geringen Menge konnte ich sie nicht weiter untersuchen. Aus dem Destillat erhielt ich eine kleine, aber nachweisbare Quantität flüchtiger Fettsäuren.

Es wurden nun 2 Kilo fein zerhackter Leber mit 4 Liter dest. Wasser versetzt und 13 Stunden bei 40° stehen gelassen. Nach dieser Zeit schäumte die ganze Masse, reagirte stark sauer und verbreitete einen starken Geruch nach flüchtigen Fettsäuren, welche auch nach gleichem Verfahren wie im ersten Versuche aus dem Destillat erhalten wurden. Da die flüchtigen Fettsäuren nicht ganz in Wasser löslich waren, so kann man annehmen, dass sie ausser Essig- und Buttersäure auch aus Valerian- und Capronsäure bestanden. Die erhaltene Menge war jedoch zu gering, um sie durch fractionirte Destillation zu trennen. Milchsäure wurde auch in diesem Falle nicht gefunden.

1 Kilo frische Ochsenleber wurde nunmehr 20 Stunden bei 40° digerirt und genau wie in den vorigen Versuchen verarbeitet. Die Destillation wurde so lange fortgesetzt, bis das Destillat nicht mehr sauer reagirte.

Der Retortenrückstand wurde, wie früher, mit Aether geschüttelt, die ätherische Lösung durch den Scheidetrichter abgeschieden und der Aether abdestillirt. Der Aether hinterliess eine syrupdicke braune Flüssigkeit, welche mit Zinkoxyd gekocht und filtrirt wurde. Nach Eindampfen des Filtrates bis auf ein kleines Volum schied sich ein weisses krystallinisches Salz aus. Die Krystalle wurden in heissem Alkohol gelöst, die Lösung filtrirt, nach dem Erkalten mittelst absoluten Alkohols gefällt und auf ein Filter gebracht. Das Salz wurde aus Wasser umkrystallisirt und auf Fliesspapier

getrocknet. Die gewonnene Substanz wog 0,8197 Grm. und bestand unter dem Mikroskop aus Nadeln und Säulen. Die Krystallwasser- und Zinkbestimmung ergaben folgende Zahlen:

0,8197 Grm. Substanz bis zu constantem Gewichte im Luftbade bei 115° getrocknet, verloren 0,1066 Grm. Krystallwasser oder 13,01%. 0,3386 Grm. der trocknen Substanz gaben 0,0916 Grm. Zink oder 27,05%. 0,2488 Grm. Substanz gaben 0,0661 Grm. Zink oder 26,56%.

Aus diesen Zahlen und der leichten Löslichkeit des Salzes in Alkohol und Wasser ergiebt es sich, dass die Säure Fleischmilchsäure war, deren Zinksalz

12,70% Krystallwasser,
26,75 „ Zink

verlangt.

Das Destillat wurde mit Natronlauge neutralisirt und eingedampft; als Rückstand blieb eine gelbliche, krystallinische Masse. Dieser Rückstand wurde in heissem Alkohol gelöst, filtrirt und das Filtrat eingedampft. Um die Salzmasse chlorfrei zu bekommen, wurde sie aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, sodann wieder im Wasser gelöst und mit H_2SO_4 destillirt. Das Destillat mit NH_3 neutralisirt und mit $AgNO_3$ gefällt. Die so abgeschiedenen Silbersalze der Fettsäuren ergaben bei der Silberbestimmung in 0,3316 Grm. der im Exsiccator über H_2SO_4 getrockneten Substanz 0,1863 Grm. Ag oder 56,18%, in 0,2736 Grm. Substanz 0,1550 Grm. Ag oder 56,24%: also Zahlen, welche auf ein Gemenge von Buttersäure und Essigsäure hindeuten. Das erstere Salz verlangt 55,38% Ag.

Ueberlässt man die Ochsenleber mit viel Wasser bei 40° noch länger der Fäulniss, so erhält sich die saure Reaction im Mittel aus mehreren Versuchen etwa 48 Stunden lang; dann wird sie alkalisch, die Fäulniss wird intensiver, indem sie jetzt auf Kosten des Eiweisses geschieht, und die Producte der späteren Eiweissfäulniss: Indol, Skatol, Phenol, Buttersäure u. s. w. auftreten. In den ersten 48 Stunden der Fäulniss, wo die Flüssigkeit noch sauer reagirt, sieht man namentlich bei glycogenreichen Leberinfusen, dass die Flüssigkeit milchig, opalescirend ist und alkalische Kupferoxydlösung zu Kupferoxydul reducirt. Offenbar geht das Leber-

glycogen zuerst in Traubenzucker und erst dann in Milchsäure über.

Um zu sehen, ob die Fleischmilchsäure constant aus Leberinfusen nach 24 Stunden erhalten werde, habe ich den letzten Versuch noch mehrfach sowohl mit Ochsen-, wie mit an Glycogen reichen Kaninchenlebern wiederholt. Das Resultat war jedoch ein negatives, denn es wurde entweder gar keine Milchsäure erhalten, oder in für Analysen unzureichenden Mengen, so dass nicht entschieden werden konnte, ob die erhaltene Säure Fleisch- oder Gährungsmilchsäure war.

In der Vermuthung, dass vielleicht durch längere Fäulniss die Ausbeute grösser wird, habe ich 1 Kgrm. Leber mit 4 Liter Wasser 40 Stunden lang bei Bruttemperatur stehen lassen. Als die faulige Flüssigkeit anf gleiche Weise, wie in den oben beschriebenen Versuchen, verarbeitet wurde, erhielt ich aus dem ätherischen Auszuge statt der Milchsäure Bernsteinsäure. Der ätherische Rückstand bestand nämlich aus rhombischen Tafeln, welche durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser leicht rein erhalten wurden. Die Substanz war stickstofffrei, schmeckte und reagirte sauer; ihr Schmelzpunkt lag bei 180°. Auf Platinblech erhitzt verbrannte sie ohne Rückstand unter Entwicklung zum Husten reizender Dämpfe. Auch durch die charakteristische Reaction mit Eisensalzen wurde die Säure identisch mit Bernsteinsäure erkannt. Im Ganzen wurden 0,5 Grm. der Säure erhalten. Die zwei Mal aus heissem Wasser umkrystallisirte, jedoch noch gelblich gefärbte und im Exsiccator über H_2SO_4 getrocknete Säure lieferte bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

0,2113 Grm. Substanz gaben 0,3185 Grm. CO_2 und 0,090 Grm. H_2O oder in Procenten:

Gefunden.	Berechnet.
41,10 % C	40,68 % C
4,73 „ H	5,08 „ H

Die Fäulniss der Leber an der Luft vollzieht sich demnach so, dass sofort nach dem Tode durch die in ihr enthaltenen Keime der Spaltpilze zunächst das gelöste Eiweiss

unter Bildung von flüchtigen Fettsäuren, welche auch die beginnende saure Reaction bewirken, in Ammoniak, Wasserstoff und Schwefelwasserstoff, Amidosäuren und Peptone zersetzt wird. Zu gleicher Zeit wird das Glycogen in Traubenzucker und der letztere in Milchsäure verwandelt. Ist der Gehalt der Leber an Glycogen gross, so kann die starke Milchsäurebildung einen solchen Säuregrad erreichen, dass dadurch die Fäulniss verlangsamt wird; sie wird erst dann wieder intensiver, wenn das aus dem Eiweiss herstammende Ammoniak die Milchsäure neutralisirt. Erst jetzt wird die Reaction bleibend alkalisch. Ob die in späteren Stunden der Leberfäulniss auftretende Bernsteinsäure direct aus dem Glycogen oder, was wahrscheinlicher, erst aus der Milchsäure entsteht, bleibt noch unentschieden.

Da namentlich die Leber reich an Glycogen ist, so war es sehr wahrscheinlich, dass die Bildung der Milchsäure in der Leber und anderen Geweben nach dem Tode auf Kosten dieser Substanz geschehe. Wie Musculus und v. Mering[1]) zeigten, wird das Glycogen durch die löslichen Fermente, als: Diastase, Speichel, Pankreas- und Leberferment in Achroodextrin und Maltose gespalten. Welche Producte aus dem Glycogen durch die geformten Fermente, d. h. Spaltpilze gebildet werden, darüber liegen bis jetzt, abgesehen von einer nicht weiter vervollständigten Erwähnung Hoppe-Seyler's: „bei der Fäulniss scheint Glycogen in Milchsäure überzugehen", keine sicheren Beobachtungen vor. Ich habe deshalb eine Reihe von Versuchen mit Glycogen angestellt und gefunden, dass alle in den ersten Stadien der Leberfäulniss von mir erhaltenen nichtflüchtigen Säuren, nämlich die beiden Milchsäuren, sowie Bernsteinsäure, durch Spaltpilzgährung sowohl des Glycogens, sowie des Traubenzuckers erhalten werden, wie dies aus folgenden Versuchen hervorgeht.

5 Grm. chemisch reinen Glycogens wurden in 100 Grm. Wasser gelöst, die Lösung mit 2 Ccm. frischen Pankreassaftes versetzt und bei 40° in einem Kolben im Wasserbad stehen ge-

[1]) Hoppe-Seyler. Physiol. u. pathol. chem. Analyse. 4. Aufl. S. 131.

lassen. Bald darauf wurde die vorher neutral reagirende Flüssigkeit sauer und reducirte Kupferoxyd. Sie wurde von Zeit zu Zeit mit Soda neutralisirt. Nach Verlauf von 8 Tagen, wo die neutralisirte Flüssigkeit nicht mehr saure Reaction annahm, wurde sie zum Sieden erhitzt, filtrirt, das Filtrat auf ein kleines Volum verdunstet, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Der Aetherauszug hinterliess nach dem Abdestilliren des Aethers einen braunen, syrupdicken Rückstand, welcher mit Zinkoxydhydrat gekocht, darauf filtrirt und eingedampft wurde. Es hinterblieb ein aus weissen Krystallnadeln und Säulen bestehendes Salz, welches aus Wasser umkrystallisirt und auf Fliesspapier getrocknet wurde.

Die Zinkbestimmung ergab, dass das Salz milchsaures Zink war, nämlich in 0,3552 Grm. der getrockneten Substanz wurden gefunden: 0,0969 Grm. Zink oder 27,28 %, in 0,2498 Grm. Substanz 0,0677 Grm. Zink oder 27,14 %. Der Krystallwassergehalt dagegen stimmte weder mit Gährungsmilchsäure, noch mit Fleischmilchsäure; 0,4204 Grm. bei 115° getrockneter Substanz lieferten 0,0652 Grm. Krystallwasser oder 15,50 %. 0,2962 Grm. Substanz gaben 0,0464 Grm. Krystallwasser oder 15,66 %.

Man kann daher annehmen, dass ein Gemenge und zwar annähernd zu gleichen Theilen der beiden Salze, d. h. des fleisch- und des gährungsmilchsauren Zinks, vorlag.

Um beide Säuren in hinreichender Menge zu ihrer Trennung zu erhalten, habe ich den Versuch mit 10 Grm. Glycogen, welches in 400 Ccm. Wasser gelöst und mit 5 Ccm. frischem Lebersafte versetzt war, wiederholt, und in der Vermuthung, dass vielleicht bei Luftausschluss aus dem Glycogen Fleisch- und nicht Gährungsmilchsäure entsteht, wurde die Glycogenlösung in einem Apparate, ähnlich dem, welchen Pasteur[1]) für seine Alkoholgährungsversuche construirte, bei 40° digerirt. Nach zwei Tagen trat Gährung ein, die Flüssigkeit, welcher etwas Lakmustinctur zugesetzt worden, zeigte saure Reaction. Durch den am Apparate befindlichen Scheidetrichter wurde ihr deshalb von Zeit zu Zeit Soda-

[1]) Pasteur, Etudes sur la bière. 1876. Paris.

lösung zugesetzt. Während der ganzen Gährung bestand das entwickelte Gas nur aus Kohlensäure. Nach Verlauf von 13 Tagen, als die Flüssigkeit nicht mehr saure Reaction annahm, wurde sie erhitzt, filtrirt, mit H_2SO_4 angesäuert und fast bis zur Trockne eingedampft, sodann mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug hinterliess nach dem Abdestilliren des Aethers eine syrupige Flüssigkeit, welche mit Zinkoxydhydrat gekocht wurde. Die filtrirte und auf ein kleines Volumen eingedampfte Flüssigkeit hinterliess ein weisses, krystallinisches Salz, welches zwischen Fliesspapier abgepresst, aus heissem Wasser umkrystallisirt und wieder an der Luft getrocknet wurde. Die Krystallwasser- und Zinkbestimmung ergaben, dass das Salz aus gährungsmilchsaurem Zink bestand.

0,4059 Grm. bei 115° getrocknete Substanz gaben 0,0749 Grm. Krystallwasser, und 0,3310 Grm. Substanz gaben 0,0873 Grm. Zink oder in Procenten:

Gefunden.	Berechnet.
18,45 % Krystallwasser.	18,18 % Krystallwasser.
26,37 „ Zink.	26,75 „ Zink.

In einem dritten Versuche wurde deshalb eine noch grössere Menge des Glycogens — nämlich 15 Grm. — bei Luftzutritt aufgestellt. Es wurde jedoch hier keine Milch-, sondern nur in geringen Mengen Bernsteinsäure erhalten. Die Krystalle schmelzen bei 182°, auf Platinblech verbrannt verbreiteten sie zu Husten reizende Dämpfe, waren stickstofffrei und ihre Lösung gab mit Eisenchlorid den charakteristischen braunrothen Niederschlag.

Aus allem Mitgetheilten geht hervor, dass die bei der Leberfäulniss aufgefundenen beiden Milchsäuren und Bernsteinsäure von dem Leberglycogen herstammen. Warum ein Mal die beiden Milchsäuren, das andere Mal vorwiegend Gährungsmilchsäure, resp. nur Bernsteinsäure erhalten wurden, dafür geben meine Versuche keine Erklärung. Gerade des letzten Umstandes halber habe ich noch einige Gährungsversuche, statt mit dem schwer zu beschaffenden Glycogen, mit Traubenzucker in grösserem Maassstabe wiederholt.

10 Grm. Traubenzucker wurden in 200 Grm. Wasser gelöst, als Ferment eine grössere Menge (10 Grm.) Pankreas zugesetzt und bei 40° so lange digerirt, bis die von Zeit zu Zeit mit Soda neutralisirte Flüssigkeit nicht mehr saure Reaction annahm. Nach Abdestilliren des Aethers hinterblieb eine syrupdicke Flüssigkeit, welche mit Zinkoxydhydrat gekocht eine ziemlich grosse Quantität (0,7654 Grm.) schön weissen, krystallinischen Salzes gab. Die Krystallwasser- und Zinkbestimmung des Salzes ergaben, dass es Gährungsmilchsäure war.

Es wurden gefunden in 0,4126 Grm. bis zu constantem Gewichte getrockneter Substanz 0,0268 Grm. Krystallwasser oder 18,22 %, in 0,3373 Grm. Substanz 0,0899 Grm. Zink oder 26,65 %.

Der gleiche Versuch war mit einer grösseren Menge — 20 Grm. — Traubenzucker wiederholt und wie früher verarbeitet. In diesem Falle hinterliess aber der ätherische Auszug einen krystallinischen Rückstand, welcher nur aus Bernsteinsäure bestand. Die Elementaranalyse der einmal aus heissem Wasser umkrystallisirten Substanz ergab folgende Zahlen:

0,217 Grm. der im Exsiccator über H_2SO_4 getrockneten Substanz gaben 0,3162 Grm. CO_2 und 0,1044 Grm. H_2O, oder in Procenten:

Gefunden.	Berechnet.
40,54 % C	40,68 % C
5,45 „ H	5,08 „ H

Auch bei Luftausschluss, ähnlich wie mit Glycogen, wurde mit 20 Grm. Traubenzucker, welchem als Ferment etwas Lebersaft zugesetzt wurde, der Versuch wiederholt. Das entweichende Gas war auch hier Kohlensäure, und die nichtflüchtige Säure bestand wenigstens vorwiegend aus Gährungsmilchsäure, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht:

0,198 Grm. der getrockneten Substanz gaben 0,0355 Grm. Krystallwasser oder 17,93 %. 0,1623 Grm. Substanz gaben 0,0429 Grm. Zink oder 26,37 %.

Obwohl nun die Gährungsmilchsäure in vorwiegender Menge aus Glycogen entsteht, so zweifle ich nicht, dass auch die Paramilchsäure, wenn auch in geringerer Menge, ebenfalls dabei auftritt. Die von dem gährungsmilchsauren Zink

filtrirten Laugen enthalten stets ein in Alkohol und Wasser bedeutend löslicheres Salz, das jedenfalls paramilchsaures Zink ist.

Die Ausbeute an Gährungsmilchsäure aus Glycogen oder Traubenzucker war übrigens in allen meinen Versuchen nie gross. Sie betrug in günstigsten Fällen etwa $^1/_{10}$ von dem Gewichte des angewandten Kohlehydrates.

Die Hauptmenge des Glycogens resp. Zuckers wird durch die Spaltpilze direct zu Kohlensäure und Wasser verbrannt.

Meine Beobachtungen über die Entstehung der Milchsäure bei der Spaltpilzgährung stimmen demnach durchaus überein mit denen, welche Maly[1]) gelegentlich seiner Untersuchung „über die Quelle der Magensaftsäuren“ gemacht hat. Aber eben so wenig, wie Maly, ist es mir gelungen, den Grund aufzufinden, weshalb in einigen Fällen nur Fleischmilchsäure, in anderen wieder nur Gährungsmilchsäure entsteht.

Was die Bernsteinsäure betrifft, so wurde sie vor Kurzem von Salkowski[2]) unter den Fäulnissprodncten des Fleisches gefunden. Salkowski vermuthete, dass die Bernsteinsäure erst secundär aus Asparaginsäure hervorgehe; bekanntlich ist die letztere Säure ein constantes Product der Eiweisszersetzung. Meine Versuche ergeben zweifellos, dass jedenfalls ein Theil der Bernsteinsäure bei der Fäulniss des Fleisches von dem Glycogen der Gewebe, also auch des Muskels, herstammt. Die Ergebnisse meiner Versuche lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1) Die postmortale saure Reaction der Gewebe ist die Folge der sofort nach dem Tode eintretenden Zersetzung der Gewebesäfte durch die Spaltpilze.

2) Es treten zuerst dabei flüchtige Fettsäuren auf, welche von der beginnenden Zersetzung des Eiweisses herrühren; sehr bald gesellen sich die von Glycogen herstammenden beiden Milchsäuren hinzu.

---

[1]) Maly, Jahresber. f. Thierchem. 1874, S. 85.
[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 1879, S. 651.

3) Je reicher das Gewebe an Kohlehydraten ist, um so länger erhält sich die saure Reaction desselben nach dem Tode; so namentlich Leber, Muskel, Lunge. Am kürzesten und relativ am schwächsten ist die saure Reaction beim Pankreas; in den späteren Stunden der Fäulniss bei der Brut-temperatur (20—40 Stunden nach dem Tode) verschwinden die Milchsäuren, und statt deren tritt Bernsteinsäure auf. Früher oder später geht ausnahmslos bei allen Geweben die saure Reaction in alkalische über, indem nunmehr vorwiegend die Zersetznng des Eiweisses und die Bildung von viel Ammoniak eintritt.

Laboratorium von Prof. Nencki in Bern.

Berichtigungen.

S. 116, Zeile 14 von oben ist zu lesen: Uentrop statt Neutrop.
S. 121, Zeile 17 „ „ „ „ „ : 122,29 statt 122,9.
S. 150 fehlt bei der Unterschrift Kolbe's Laboratorium die Angabe: Oktober 1879.
S. 388, Zeile 3 von oben sind die Worte „Veröffentlichung von“ zu streichen.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN UND R. F. MARCHAND.

HUNDERT UND DREISSIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1850.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.